

665.6(03)
С 74

Справочник нефтехимика

в двух томах

Том 2

Под общей редакцией С. К. ОГОРОДНИКОВА



Ленинград
«ХИМИЯ»
Ленинградское отделение
1978

БП7.43

С74

УДК 665.64/.65(083)

С74 Справочник нефтехимика. В двух томах.
Т. 2/Под ред. С. К. Огородникова. — Л.:
Химия, 1978. — 592 с., ил.

Во втором томе рассматриваются важнейшие процессы нефтехимии: гидрирование и дегидрирование; изомеризация; алкилирование и деалкилирование; гидрокрекинг; катализитический реформинг; окисление; гидратация; атермификация; гидролиз; галогенирование и дегалогенирование; приводятся сведения о синтезах метанола, высших спиртов, олефинов, карбонатов, гликолов и полигликолов, азот- и серусодержащих соединений и др., о конденсационных в полимеризационных процессах, получении мономеров для СК, а также о кинетике основных реакций нефтехимического синтеза, о технике безопасности и об изобретательском и патентном праве.

С31407—088
050(01)—78

БП7.43

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

действ. чл. АН АзССР М. А. Далин, д. х. н. И. В. Калечиц,
д. экон. н. В. Л. Клименко (председатель), д. т. н. А. В. Кожевников,
к. т. н. Г. А. Ласточкин, д. т. н. Г. Н. Маслянский,
д. х. н. Б. Л. Молдавский |, к. х. н. С. К. Огородников (зам.
председателя), чл.-корр. АПН СССР В. А. Проскуряков, В. М. Соболев,
к. экон. н. Е. Б. Цыркин, к. т. н. В. В. Шипкин,
В. Л. Киреичева (секретарь).

Нев. № _____
Библиотека УНИ

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Гидрирование (Д. В. Мушенко)	9
1.1. Общие сведения	9
1.2. Гидрирование углеводородов	12
Гидрирование бензола (Э. Г. Лебедева)	12
Гидрирование нафталина (Э. Г. Лебедева)	18
Гидрирование циклодекатринена (Н. С. Баринов)	18
Гидрирование как способ очистки углеводородного сырья и некоторых нефтепродуктов	20
1.3. Гидрирование кислородсодержащих соединений	24
Гидрирование карбонильной группы алифатических альдегидов и кетонов	24
Гидрирование карбоксильной и сложноэфирных групп	26
Гидрирование полифункциональных кислородсодержащих соединений	39
Гидрирование ароматических кислородсодержащих соединений	44
1.4. Гидрирование азотсодержащих соединений	49
2. Дегидрирование (С. Б. Коган, В. В. Шипкин)	51
2.1. Катализитическое дегидрирование углеводородов	51
Основные реакции	51
Равновесие реакций дегидрирования углеводородов	54
Катализитическое дегидрирование парафиновых углеводородов C_4-C_6	59
Получение высших моноолефинов нормального строения дегидрированием парафинов	59
2.2. Дегидрирование спиртов в альдегиды и кетоны (В. С. Чагина)	62
Получение ацетальдегида	62
Получение ацетона	63
Получение метилэтилкетона	65
Получение циклогексанона	65
3. Изомеризация (Н. Р. Бурсиан)	68
3.1. Общая характеристика реакций изомеризации (Д. С. Орлов)	68
3.2. Изомеризация алkenов (Д. С. Орлов)	68
3.3. Изомеризация алкинов и алкадиенов (Д. С. Орлов)	70
3.4. Изомеризация циклоалканов (Д. С. Орлов)	70
3.5. Изомеризация алканов (Д. С. Орлов, Н. Р. Бурсиан)	71
3.6. Изомеризация ароматических углеводородов (Г. Б. Мартынова)	76
3.7. Изомеризация кислородсодержащих соединений (Г. С. Идлис)	79
3.8. Катализаторы изомеризации (Н. Р. Бурсиан, Д. С. Орлов, Г. Б. Мартынова, Г. С. Идлис)	80
3.9. Промышленные процессы (Н. Р. Бурсиан, Д. С. Орлов, Г. Б. Мартынова, Г. С. Идлис, Ю. М. Блахин)	82
4. Алкилирование и деалкилирование (М. А. Далин, В. А. Сидоров)	99
4.1. Алкилирование ароматических углеводородов (М. А. Далин, В. В. Лобкина)	99
Получение этилбензола	100
Получение изопропилбензола	105

Алкилирование бензола высшими олефинами	106
Получение винилтолуола (<i>В. А. Сидоров</i>)	107
4.2. Деалкилирование алкилароматических углеводородов (<i>Г. Л. Рабинович</i>)	109
4.3. Алкилирование парафинов олеиновыми углеводородами (<i>В. А. Сидоров</i>)	114
Кислотно-катализитическое алкилирование	115
Термическое алкилирование	131
5. Гидрокрекинг и катализитический риформинг (<i>Б. Б. Жарков, Р. Н. Шапиро, В. В. Шипкин</i>)	134
5.1. Гидрокрекинг	134
Физико-химические основы	134
Промышленные процессы	140
5.2. Селективный гидрокрекинг нормальных парафиновых углеводородов	144
5.3. Катализитический риформинг	148
Физико-химические основы	148
Основные технологические параметры. Подготовка сырья	151
Катализаторы риформинга	158
Основные технологические схемы установок риформинга	166
6. Окисление (<i>Г. Н. Гвоздовский, Ю. Д. Кернос</i>)	174
6.1. Общие сведения	174
6.2. Окисление в жидкой фазе (<i>Г. Н. Гвоздовский</i>)	175
Окисление парафинов и бензиновых фракций	175
Окисление ароматических углеводородов	182
Окисление нафтеновых углеводородов	187
Окисление олефинов	191
Окисление альдегидов	199
6.3. Окисление в газовой фазе над твердыми катализаторами (<i>Ю. Д. Кернос</i>)	199
Основные виды катализаторов	199
Окислительная конверсия спиртов в альдегиды и кетоны (<i>Ю. Д. Кернос, Ю. Ш. Матрос</i>)	200
Получение окисей олефинов (<i>Ю. Д. Кернос, Б. Р. Серебряков</i>)	204
Окисление пропилена и изобутилена в акролеин, метакролеин и их кислоты	207
Получение маленинового ангидрида окислением углеводородов C_4-C_6	209
Получение фталевого ангидрида	213
Получение пиromеллитового диангидрида	218
7. Процессы гидратации, этерификации и гидролиза (<i>Г. С. Идлис</i>)	219
7.1. Сернокислотная гидратация олефинов C_2-C_4	219
Физико-химические основы метода	219
Получение этилового, изопропилового и <i>трет</i> -бутилового спиртов	223
7.2. Прямая гидратация низших олефинов (<i>В. З. Мамедова</i>)	226
Физико-химические основы метода	226
Получение спиртов методом прямой гидратации	227
7.3. Прямая гидратация олефинов и дегидратация спиртов в присутствии кислотных смол	230
Физико-химические основы метода	230
Получение изопропилового спирта гидратацией пропилена на сульфокатионите	230
Гидратация изобутилена и дегидратация <i>трет</i> -бутилового спирта	232

7.4. Гидратация ацетилена (В. М. Закошанский, Г. С. Идлис)	233
Жидкофазная гидратация ацетилена	233
Парофазная гидратация ацетилена	235
7.5. Этерификация	236
Физико-химические основы метода	236
Основные принципы технологического оформления про- цессов этерификации	238
Получение важнейших сложных эфиров	239
7.6. Получение алкилсульфатов	243
7.7. Получение окиси этилена и окиси пропилена гидролизом хлоргидринов (Г. С. Идлис, Б. Р. Серебряков)	246
8. Синтез на основе окиси и двуокиси углерода (В. А. Ры- баков)	249
8.1. Синтез метанола	249
8.2. Процесс Фишера—Тропша	252
8.3. Синтез высших спиртов из окиси углерода и водорода по методу Башкирова	253
8.4. Гидроформилирование олефинов	254
Синтез пропионового альдегида	257
Синтез масляных альдегидов	258
Синтез спиртов C_2-C_6	260
Синтез спиртов на основе олефинов дегидрирования нор- мальных парафинов $C_{11}-C_{14}$ и $C_{15}-C_{18}$	262
8.5. Гидроформилирование иенаасыщенных нитрилов. Синтез β- цианпропионового альдегида	264
8.6. Гидрокарбоксилирование олефинов. Синтез нео-кислот (про- цесс Коха)	266
8.7. Гидрокарбоалкоксилирование олефинов. Синтез этилбутиратов	268
8.8. Карбонилирование спиртов	269
8.9. Синтез алкиленкарбонатов на основе α-окисей олефинов и двуокиси углерода (А. М. Рыженков)	271
8.10. Синтез гликолей (С. А. Поляков)	272
9. Производство азотсодержащих соединений (М. И. Якуши- кин)	278
9.1. Производство синильной кислоты	278
Получение синильной кислоты окислительным аммоноли- зом метана	278
Получение синильной кислоты каталитическим аммоноли- зом метана	281
9.2. Производство нитрила акриловой кислоты (М. И. Якушин, Ю. Д. Кернос, Б. Р. Серебряков)	282
9.3. Производство динитрилов фталевых кислот и ксилилен- диаминов	286
Получение изофтalonитрила по методу фирм Mitsubishi и Badger	287
Получение терефталонитрила по методу фирмы Lummus	288
Получение ксилилендиаминов по методу фирмы Showa Denko	289
9.4. Производство метиламинов (М. И. Якушин, В. И. Котов)	290
Получение метиламинов по методу фирмы Leonard Process	290
9.5. Производство этиламинов	292
9.6. Производство этаноламинов	293
9.7. Производство диметилформамида и диметилацетамида (М. И. Якушин, В. И. Котов)	295
Получение диметилформамида	296
Получение диметилацетамида	297
9.8. Производство высших нитрилов и аминов	298
9.9. Производство дизоцианатов	301
Получение толуилендизоцианата из толуола	302

Получение толуидинизоцианата по методу фирмы Mitsubishi	303
9.10. Производство капролактама	305
Получение капролактама из фенола	305
Получение капролактама из фенола по методу фирмы Allied Chemical	306
Получение капролактама на основе циклогексана через циклогексанон	307
Получение капролактама по методу фирмы Toyo Rayon (<i>М. И. Якукин, Г. Н. Георгиевский</i>)	309
Получение капролактама по методу фирмы SNIA Viscosa	310
Получение капролактама на основе анилина	311
Получение капролактама по методу фирмы Du Pont	312
Получение капролактама по методу фирмы Union Carbide	313
Получение капролактама по методу фирмы Techsi-Chem	313
9.11. Производство α-пирролидона, <i>N</i>-ваниллилпирролидона и <i>N</i>-метилпирролидона	314
Способы получения α -пирролидона	315
Получение α -пирролидона из ацетиlena и формальдегида по методу Репле	315
Получение <i>N</i> -ваниллилпирролидона	316
Получение <i>N</i> -метилпирролидона	317
10. Конденсационные и полимеризационные процессы (В. А. Рыбаков, И. И. Письман)	319
10.1. Получение олигомеров непредельных углеводородов (<i>И. И. Письман, В. Р. Аншель</i>)	319
Общая характеристика реакций олигомеризации	319
Технология процессов олигомеризации на кислотных катализаторах	325
Технология процессов олигомеризации на металломорганических катализаторах	326
10.2. Реакции конденсации соединений, содержащих карбонильную группу (<i>В. А. Рыбаков</i>)	329
Общие сведения о реакциях конденсации	329
Синтез 2-этокси-1-гексанола из масляного альдегида	329
Синтез высших индивидуальных разветвленных ненасыщенных мюноакарбоновых кислот	333
Синтез многоатомных спиртов	336
Синтез изобутилазобутиратта	342
10.3. Диеновый синтез (<i>Г. С. Идлиц</i>)	344
Общие сведения о реакциях диенового синтеза	344
Технология диенового синтеза	345
11. Производство основных мономеров для синтетических каучуков (С. К. Огородников)	349
11.1. Получение дивинила и изопрена катализитическим дегидрированием бутана и изопентана	349
Двухстадийный процесс	350
Одностадийный процесс	356
11.2. Получение дивинила окислительным дегидрированием углеводородов C_4 и C_6	357
11.3. Получение дивинила из этанола	360
Метод Лебедева	360
Другие методы	363
11.4. Получение изопрена из изобутилена и формальдегида	366
11.5. Получение изопрена из пропилена	376
11.6. Синтез изопрена из ацетиlena и ацетона	380
11.7. Получение стирола и α -метилстирола	383
11.8. Получение циклоолефинов (<i>Н. С. Баринов, С. К. Огородников</i>)	386

12. Процессы галогенирования и дегалогенирования	
(<i>Е. В. Лазарева</i>)	388
12.1. Физико-химические основы	389
12.2. Производство важнейших галогенпроизводных углеводородов	391
Хлорметаны	391
1,2-Дихлорэтан	400
1,1,1-Трихлорэтан	402
Хлорпаффины	404
Этилхлорид (хлористый этил)	406
Винилхлорид	408
Трихлорэтилен, перхлорэтилен	412
Хлорпрен	416
Хлорбензолы	422
Хладоны (фреоны)	427
Гексахлорциклогексан	428
13. Некоторые другие процессы нефтехимии (<i>Г. Н. Геоздовский, Ю. Н. Кошелев</i>)	431
13.1. Синтез серусодержащих соединений	431
13.2. Синтез нитросоединений (<i>Г. Н. Геоздовский, В. М. Закошанский, Г. С. Идлис, Ю. Н. Кошелев</i>)	436
13.3. Диспропорционирование непредельных соединений	441
13.4. Синтезы на основе металлорганических соединений	442
14. Кинетика основных реакций нефтехимического синтеза	
(<i>А. А. Поляков</i>)	445
14.1. Реакции гидрирования	446
14.2. Реакции дегидрирования и дегидроклассификации	452
14.3. Реакции изомеризации	462
14.4. Реакции алкилирования и деалкилирования	468
14.5. Реакции крекинга и пиролиза	474
14.6. Реакции окисления	482
14.7. Реакции с участием воды	500
14.8. Реакции с участием CO и CO ₂	508
14.9. Реакции с участием NH ₃	514
14.10. Другие реакции	516
15. Техника безопасности (<i>М. Г. Рудин</i>)	522
15.1. Огнеопасные и взрывоопасные свойства нефтехимических продуктов (<i>Л. К. Вагина</i>)	522
15.2. Классификация производств по взрывной, взрывопожарной и пожарной опасности	523
15.3. Токсические свойства нефтехимических продуктов. Нормы производственной санитарии	523
15.4. Классификация трубопроводов	539
15.5. Правила безопасности при выборе электрооборудования	539
15.6. Безопасная эксплуатация сосудов, работающих под давлением	550
15.7. Перечень основных нормативных документов по технике безопасности, пожарной безопасности и противопожарной защите, охране труда и промышленной санитарии, используемых в нефтехимической промышленности	555
16. Справочные данные об изобретательском и патентном праве (<i>В. Л. Айзенберг, С. В. Гец, М. Е. Зверева, В. А. Кузнецова, Е. К. Прокофьев</i>)	562
16.1. Советское изобретательское право (основные понятия)	562
16.2. Составление заявки на изобретение	563
16.3. Зарубежное патентование	566
16.4. Патентная чистота объекта	568
16.5. Классификация изобретений в нефтехимической отрасли	569
16.6. Основные материалы в области изобретательства в СССР	573
Указатель продуктов нефтехимического синтеза	588

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ 1-го ТОМА

1. Нефтехимическая промышленность как отрасль народного хозяйства
2. Газоперерабатывающая и нефтеперерабатывающая промышленность как источник основных видов нефтехимического сырья
3. Основные типы производственной аппаратуры
4. Конструкционные материалы. Коррозия и борьба с ней
5. Процессы разделения и очистки
6. Охрана окружающей среды
7. Катализаторы процессов нефтехимического синтеза
8. Термодинамические свойства важнейших продуктов нефтехимического синтеза
9. Физико-химические свойства важнейших продуктов нефтехимического синтеза

1. ГИДРИРОВАНИЕ

1.1. Общие сведения

Реакции гидрирования (гидрогенизации, восстановления) можно разделить на несколько групп.

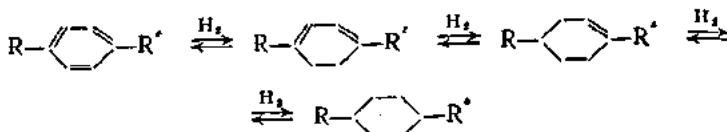
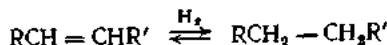
1. Присоединение водорода к ненасыщенным связям углерод—углерод, углерод—кислород, углерод—азот и т. д.

2. Действие водорода, сопровождающееся замещением водородом каких-либо гетероатомов, и отщепление этих гетероатомов в виде воды, амиака, сероводорода и т. д.

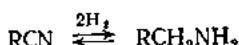
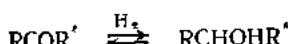
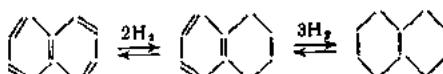
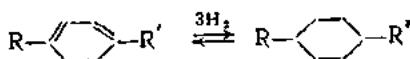
3. Реакции с водородом, сопровождающиеся расщеплением углерод-углеродной связи (деструктивное гидрирование, гидрогенолиз, гидрокрекинг).

4. Реакции сопряженного гидрирования — дегидрирования, т. е. перераспределения водорода между двумя молекулами без использования молекулярного водорода.

Реакции первой группы противоположны рассматриваемому в последующей главе дегидрированию. При этом сохраняется первоначальное расположение атомов в цепи и кольце. Присоединение водорода может происходить к двойной, тройной и ароматической углерод-углеродной связи или к ароматическому кольцу в целом, а также по C=O связи в альдегидах, кетонах, сложных эфирах и кислотах, по C=N и C≡N связям в азотистых соединениях и другим кратным связям:

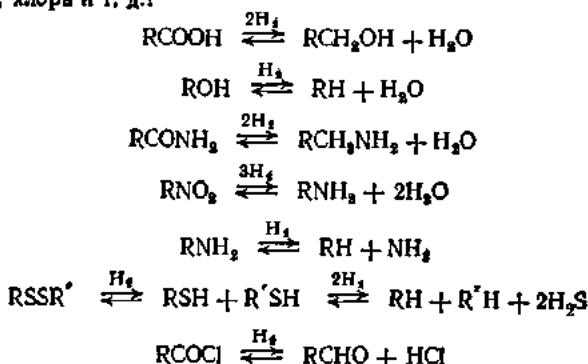


или



Указанные реакции являются обратимыми и реально протекают в ту или иную сторону в зависимости от условий их проведения.

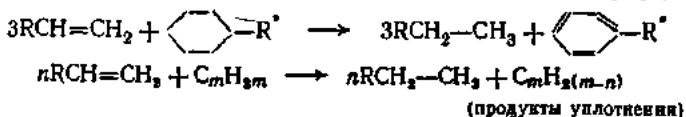
Во вторую группу входят реакции, в которых восстановление органических соединений сопровождается выделением вещества, содержащих атомы кислорода, азота, серы, хлора и т. д.:



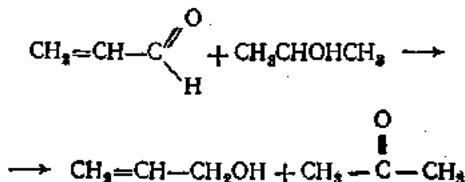
Хотя эти реакции термодинамически обратимы, однако на практике благодаря относительной прочности молекул воды и других веществ, образующихся за счет действия водорода (NH_3 , H_2S , HCl и т. д.), равновесие сильно смещено вправо.

В реакциях третьей группы могут принимать участие алифатические, нафтоловые и алкилароматические углеводороды.

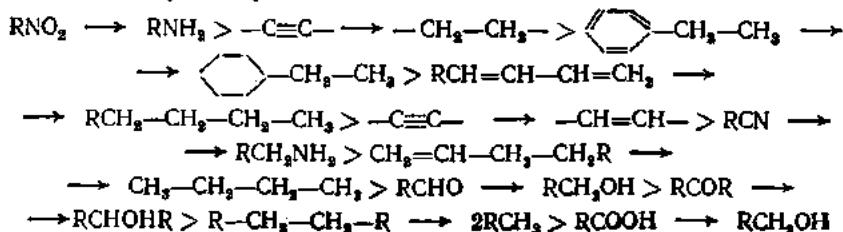
При реакциях сопряженного гидрирования — дегидрирования или при гидрировании связанным водородом происходит перераспределение водорода между двумя молекулами (одна из них отщепляет водород, а другая присоединяет его). Эти реакции имеют большое значение при каталитическом крекинге, когда непредельные углеводороды гидрируются за счет глубокого обезводороживания и превращения части сырья в «кокс», и каталитическом реформинге:



Реакции сопряженного гидрирования применяются и в нефтехимическом синтезе:



По величине теплоты гидрирования различные соединения можно расположить в следующий ряд:



Все приведенные реакции — экзотермические.

В расчете на одну молекулу прореагировавшего водорода наибольший тепловой эффект наблюдается при гидрировании соединений с тройной связью, затем соединений с двойной связью в непредельных углеводородах. В случае двойной связи в ароматическом кольце тепловой эффект значительно ниже.

При гидрировании двойной связи между углеродом и кислородом в карбонильных соединениях тепловой эффект ниже, чем для двойной углерод-углеродной связи.

Гидрирование альдегидов более экзотермично, чем кетонов. Близкое значение имеет тепловой эффект при гидрировании кратных связей между углеродом и азотом. Наименьший тепловой эффект наблюдается при гидрировании кислот в деструктивном гидрировании углерод-углеродной связи.

Равновесная глубина гидрирования увеличивается при понижении температуры.

Термодинамически наиболее благоприятно протекает гидрирование ацетиленовых производных и в наименьшей степени — гидрирование кислот.

Поскольку при гидрировании (за исключением деструктивного) всегда происходит уменьшение объема, для увеличения равновесной степени превращения, особенно при высокой температуре, применяют повышенное давление. В промышленной практике используют давления от слегка превышающих атмосферное до 30—70 МПа.

Другим методом повышения степени превращения является применение избытка водорода по сравнению со стехиометрическим от 5—10-кратного до 100-кратного и более. Часто одновременно применяется повышенное давление и избыток водорода.

Некatalитическое гидрирование практически не осуществляется из-за высокой энергии диссоциации связи Н—Н (435 кДж/моль).

При условии интенсивного перемешивания, турбулентности потоков в умеренной температуре реакции гидрирования на гетерогенном катализаторе, как правило, протекают в кинетической области. В общем случае кинетика описывается уравнением Лангмюра—Хнишельвуда для случая, когда лимитирующей стадией является химическая реакция на поверхности катализатора. Поскольку процессы гидрирования обычно осуществляются при большом избытке водорода, обратной реакцией можно пренебречь. Продукты реакции имеют значительно меньший адсорбционный коэффициент, чем сырье (A), поэтому обычно не учитываются в кинетическом уравнении.

При высоком давлении может оказаться существенной и сорбция водорода. Тогда

$$r = k \frac{p_A p_{H_2}}{1 + b_A p_A + b_{H_2} p_{H_2}}$$

где r — скорость реакции; k — константа скорости реакции; p_A , p_{H_2} — парциальные давления; b_A , b_{H_2} — адсорбционные коэффициенты.

Если водород сорбируется очень сильно, что имеет место при использовании металлических катализаторов, скорость реакции в области умеренных температур мало зависит от давления, т. е. по водороду наблюдается нулевой порядок реакции. При повышении температуры скорость реакции возрастает с увеличением парциального давления сначала в дробной степени, а затем линейно.

На окисных и сульфидных катализаторах сорбция водорода меньше, и зависимость скорости реакции от давления водорода обычно линейна. Поэтому в данном случае чаще всего применяют высокое давление и рециркуляцию водородсодержащего газа. При проведении жидкофазных процессов повышение давления улучшает растворимость водорода в реакционной массе и может много-кратно увеличить скорость реакции. Однако при переходе водорода в жидкую фазу и к поверхности катализатора значительную роль начинает играть диффузионное торможение. Оно снимается при интенсивном перемешивании реакционной массы и водорода.

Температура оказывает сравнительно умеренное влияние на скорость гидрирования. Обычно энергия активации не превышает 40—65 кДж/моль. Это

означает, что для увеличения скорости реакций вдвое необходимо поднять температуру на 25—30 °C.

В зависимости от формы катализатора процессы гидрирования можно подразделить следующим образом.

1. С гомогенным катализатором (в большинстве случаев с комплексными металлоорганическими соединениями).

2. С супензированным в реакционной среде катализатором, который или формируется непосредственно в реакционной среде, например при разложении формиатов и других неустойчивых соединений, или измельчается вне реактора и вводится в виде пасты в сырье. В обоих случаях достаточно сложным является отделение катализатора от продуктов реакции; кроме того, возникают затруднения, связанные с эрозией аппаратов, трубопроводов и арматуры. Обычно супензирование применяется для сравнительно быстро дезактивирующихся катализаторов.

3. Со стационарным (неподвижным) гранулированным катализатором. Гранулы должны быть достаточно крупными, чтобы их не выносили из реактора потоки продуктов реакции и водородсодержащие газы. Так как перегрузка катализатора — сложная операция, а простой во время перегрузки значительно снижают технико-экономические показатели процесса, стационарный катализатор следует применять только в случае его высокой стабильности (продолжительного срока службы).

Реакционная масса в процессах жидкофазного гидрирования является многофазной системой:

1) двухфазной — при гидрировании с использованием гомогенного катализатора (жидкие реагенты, водородсодержащий газ);

2) трехфазной — в большинстве случаев при использовании гетерогенных катализаторов (жидкие продукты, катализатор, водородсодержащий газ);

3) четырехфазной — при гидрировании супензии или эмульсии на гетерогенном катализаторе.

Возможны три варианта снятия теплоты реакции.

1. В трубчатых аппаратах с жидким хладагентом в межтрубном пространстве. Наиболее эффективным является хладагент, кипящий и снимающий теплоту реакции за счет теплоты испарения (например, водный конденсат). Образующийся пар можно использовать в этом же или другом технологическом процессе, например для ректификации продуктов. Недостаток такой схемы теплоотвода состоит в том, что значительная часть реакционного объема занята охлаждающими элементами. Для аппаратов высокого давления встроенные в реактор теплообменники, как правило, не используются.

2. Для реакций с меньшим экзотермическим эффектом, особенно при использовании катализаторов, работающих удовлетворительно в широком интервале температур, применяются реакторы колонного типа с несколькими слоями катализатора и встроенными теплообменниками между слоями катализатора.

3. Для реакций с незначительным тепловым эффектом возможно использование адиабатических реакторов или реакторов с несколькими слоями катализатора, между которыми происходит подача холодного водородсодержащего газа. Одним из вариантов таких реакционных устройств являются аппараты, используемые для синтеза аммиака. Катализатор помещается в специальный пакет, вставляемый в центр реактора, а холодный водород или реакционная смесь подается в кольцевое пространство между корпусом реактора и пакетом.

1.2. Гидрирование углеводородов

Гидрирование бензола

Реакция гидрирования протекает в жестких условиях при повышенных температуре и давлении.

Теплота гидрирования бензола меньше, чем следовало бы для молекулы с тремя двойными связями. Так, теплота гидрирования циклогексена, имеющего одну двойную связь, составляет 119,5 кДж/моль, циклогексадиена —

231,6 кДж/моль, а бензола — 208,2 кДж/моль. Это объясняется тем, что в бензоле имеется сопряженная система двойных связей, π-электроны которой делокализованы. Нарушение этой системы при гидрировании приводит к присоединению водорода одновременно ко всем трем двойным связям и образованию циклогексана, а не идет ступенчато через образование циклогексадиена и циклогексена.

Процесс гидрирования проводят обычно в жидкой фазе в присутствии катализаторов, в качестве которых, как правило, используют никелевые супспензионные (никель Ренея), нанесенные ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni на кизельгуре, восстановленная гидроокись никеля) и инзотемпературные, содержащие благородный металл ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

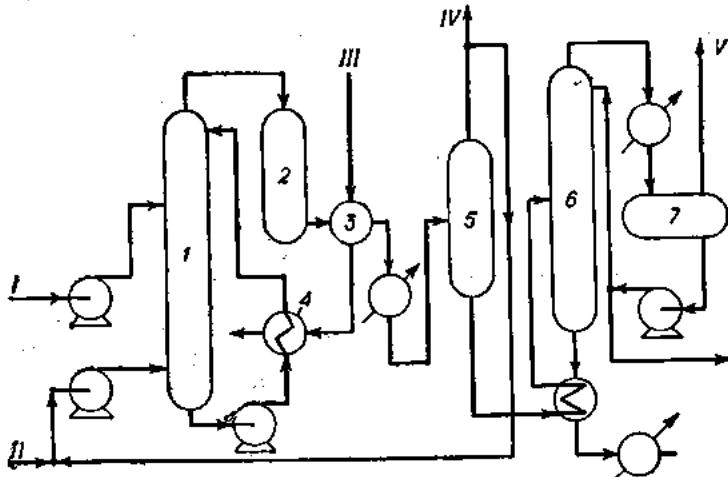


Рис. 1.1. Схема процесса производства циклогексана, разработанного Французским институтом нефти:

I — основной реактор гидрирования; 2 — вспомогательный реактор гидрирования; 3 — теплообменник; 4 — конденсатор; 5 — сепаратор высокого давления; 6 — колонна стабилизации; 7 — сепаратор; II — бензол; III — водород; IV — отдувочный газ; V — циклогексан.

В связи с тем, что реакция гидрирования бензола характеризуется высокой экзотермичностью, важное значение при разработке промышленного процесса имеют эффективный контроль за температурой реакции и использование выделяющейся теплоты.

Процесс, разработанный Французским институтом нефти (ФИН). Назначение — производство циклогексана высокой чистоты катализитическим гидрированием бензола. Процесс протекает в две стадии. На первой из них осуществляется гидрирование основной части бензола на супспензионном и непирофорном никеле Ренея, на второй — дегидрирование на стационарном катализаторе $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1.1).

Бензол и водород поступают в основной реактор жидкофазного гидрирования, куда насосом подается и катализатор в виде суспензии. Однородность распределения катализатора обеспечивается барботированием газа через жидкость и интенсивной циркуляцией реакционного раствора через выносной теплообменник, в котором генерируется технический пар низкого давления. Температура в реакторе регулируется за счет испарения циклогексана. Гидрирование проводится при 200°C и 4 МПа (парциальное давление водорода приблизительно $0,3 \text{ МПа}$).

Продукты реакции из верхней части основного реактора гидрирования поступают во вспомогательный реактор, в котором обеспечивается практическая 100%-ная степень превращения бензола в циклогексан. Затем продукты

отводятся в сепаратор высокого давления и подвергаются фракционированию в колонне стабилизации. Газообразные продукты из сепаратора частично возвращаются на рецикли. Газы отдувки из сепаратора и колонны стабилизации используются в качестве топлива. Расход суспендированного катализатора составляет 1 кг на 2,3 т циклогексана. Активность катализатора зависит от содержания окиси углерода в водороде — максимально 0,002% (масс.). Длительность работы обусловливается содержанием серы в бензole, которой должно быть не более 0,0001% (масс.).

Лимитирующими факторами производительности реактора гидрирования являются мощность жидкостных насосов и предельно допустимая скорость барботирования газа, при превышении которой начинается унос жидкости и катализатора с отходящими парами.

При нормальном режиме установка работает 5—6 месяцев до полной смены катализатора. Выход циклогексана стехиометрический, чистота >99,8% (масс.).

Основные показатели промышленной установки производительностью 215 тыс. т/год циклогексана при использовании бензола 99,9%-ной чистоты и насыщенного водородом при давлении 3,0—3,4 МПа приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Основные показатели промышленной установки гидрирования циклогексана по методу Французского института нефти

Показатели	Содержание водорода в газе, % (мол.)	
	75	95—98
Расход бензола, т/ч	22,85	22,67
Расход водорода, тыс. м ³ /ч	31,15	22,14
Использование водорода, %	89	98
Выход циклогексана, т/ч	24,375	24,375
Начальная загрузка катализатора NiPS-2 в жидкофазный реактор, т	8,25	8,25
Расход катализатора, т/год	13,4	13,4
Расход катализатора, т/100 т циклогексана	0,062	0,062
Расход охлаждающей воды, т/ч	0,575	0,575
Расход технологической воды, т/ч	23,4	23,4
Расход пара среднего давления, т/ч	2,4	2,4
Расход генераторного пара низкого давления (188 °C, 0,55 МПа), т/ч	23,4	23,4
Расход электроэнергии, кВт·ч	220,0	280,0
Общие капитальные затраты, тыс. долл.	2300	2450

Процесс, разработанный фирмой Atlantic Richfield, Гидрирование бензола осуществляется с применением катализатора Pt/Al₂O₃, предложенного фирмой Engelhard. Бензол смешивают со свежим и циркулирующим водородом, смесь нагревают в теплообменнике сырье/продукт и направляют в реактор (рис. 1.2). Теплоту реакции отводят водой, используя ее для получения пара. Это облегчает поддержание максимальной предельной температуры на выходе из реактора, отпадает необходимость рециркуляции циклогексана для регулирования температурного режима.

После теплообмена с сырьем продукты реакции дополнительное охлаждение направляют в сепаратор. Часть выделяющегося водорода используют для циркуляции, а отходящий газ охлаждают (холодильный цикл) для выделения циклогексана, после чего направляют в заводскую сеть топливного газа. Жидкую фазу из сепаратора вместе с конденсатом от охлаждения отходящего газа подают в колонну стабилизации, где отгоняются легкие компоненты, а товарный циклогексан выводится как кубовый продукт.

Выход циклогексана стехиометрический, чистота 99,9%. Зависимость частоты циклогексана от качества исходного бензола представлена в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Вещество	Содержание, % (масс.)	
	в бензоле	в циклогексане
Парафин С ₆	0,015	0,015
Метилциклоцентан	0,010	0,010
Метилциклогексан	0,003	0,008
<i>κ</i> -Гексан	0,002	0,002
Толуол	0,005	—
Бензол	99,950	0,001
Циклогексан	0,015	99,964

Приложение. Температура плавления бензола 5,6 °С, циклогексана 6,46 °С.

Для установки мощностью 45 тыс. т/год циклогексана на побережье Мексиканского залива (США) расходы на технологическое оборудование составляют 700 тыс. долл. Первоначальная загрузка катализатора стоит около 75 тыс. долл.

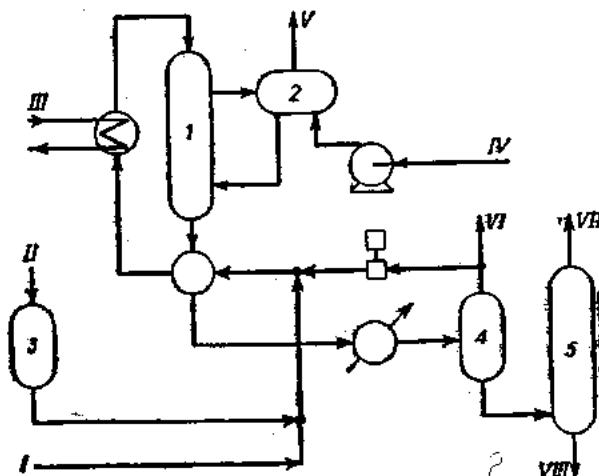


Рис. 1.2. Схема процесса производства циклогексана, разработанного фирмой Atlantic Richfield.

I — реактор гидрирования; *2* — котел-утилизатор; *3* — адсорбер-осушитель; *4* — сепаратор; *5* — колонна стабилизации; *6* — бензовод; *H* — водород; *III* — водяной пар; *IV* — вода; *V* — пар; *VI* — отдувочный газ; *VII* — поплавковый газ; *VIII* — циклогексан.

Процесс «Хайдаро», разработанный фирмой Universal Oil Products Co. В зависимости от содержания серы в исходном бензole в качестве катализаторов могут быть использованы стационарные никелевые или платиновые катализаторы. При содержании серы более 10^{-4} % (масс.) применяется платиновый катализатор, при меньшем содержании — никелевый. Для удаления серы из водорода последний предварительно промывается щелочью. Гидрирование

осуществляется в нескольких реакторах — обычно в трех — для уменьшения количества выделяющейся теплоты (рис. 1.3).

Свежий бензол смешивается с циркулирующим и свежим водородом и поступает в реактор. Выходящие из него продукты охлаждают, смешивают с новыми порциями бензола и подают во второй реактор, затем после охлаждения и смешивания с последними порциями бензола — в третий реактор. Сырье, выходящее из третьего реактора, отдает теплоту потоку, направляемому в первый реактор, и поступает в сепаратор, где отделяется от газа. Газ очищается отдувкой от легких углеводородов, охлаждается для выделения небольших количеств захваченного циклогексана и вновь возвращается в первый реактор. Часть жидкого продукта из сепаратора поступает на рецикл для разбавления бензола,

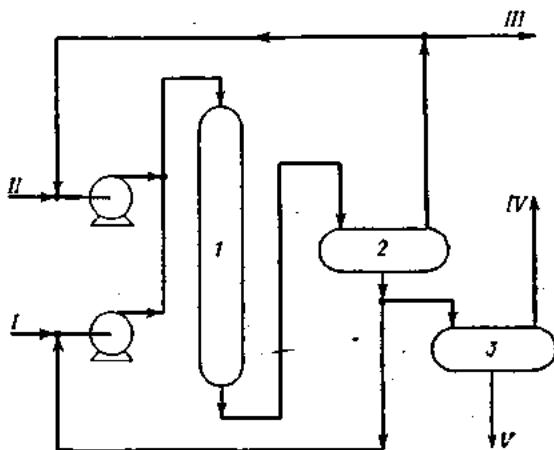


Рис. 1.3. Схема процесса «Хайдрар», разработанного фирмой Universal Oil Products Co:

I — блок реакторов гидрирования; 2 — сепаратор; 3 — отпарная колонна;
I — бензол; II — водород; III — отдувочный газ; IV — тодливый газ; V — циклогексан.

остальная часть под давлением передается в отпарную колонну, где отделяются легкие растворимые углеводороды. Наличие легких углеводородов в исходном бензоле может вызвать необходимость в стадии дополнительного фракционирования для получения циклогексана высокой степени чистоты. Полное гидрирование бензола осуществляется за один проход через реакторную секцию. Выход циклогексана стехиометрический. Получают циклогексан с температурой застывания 6,4 °C, что соответствует 99,9%-ной чистоте. Длительность работы катализатора — более 5 лет.

В 1971 г. действовало 11 установок, работающих по процессу «Хайдрар». На трех установках используется никелевый катализатор, на остальных — платиновый. Аппаратура пригодна также для гидрирования толуола и высокомолекулярного ароматики (нафтилина) в соответствующие циклопарафины.

Процесс, разработанный фирмой Haines Associates. На первой ступени процесса происходит удаление серы из бензола за счет сульфидной реакции со суспендированным никелевым катализатором, на второй — гидрирование бензола на стационарном катализаторе.

Бензол, нагретый до 93 °C, поступает в реактор десульфирования под давлением; туда же подается циркулирующий водород с добавленным в него свежими порциями газа (рис. 1.4). После десульфирования бензол направляется в реактор гидрирования, который может быть использован как для жидкофазного, так и для парофазного осуществления процесса. Температура в реакторе регулируется за счет испарения циркулирующего циклогексана, а теплота реакции используется для нагревания поступающих порций бензола. Образующийся

циклогексан с избыточным водородом удаляется из верхней части реактора гидрирования, охлаждается, конденсируется и поступает в сепаратор. Избыточный водород направляется на циркуляцию. Выход циклогексана стехиометрический. Чистота циклогексана обусловлена чистотой исходного бензола.

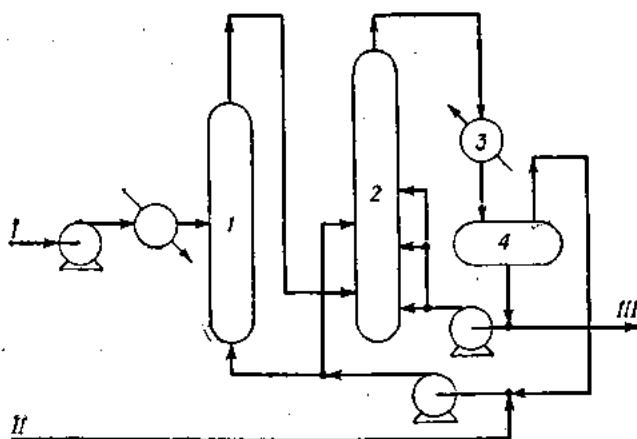


Рис. 1.4. Схема процесса производства циклогексана, разработанного фирмой Haines Associates:

I — реактор десульфирования; 2 — реактор гидрирования; 3 — конденсатор; 4 — сепаратор;
I — бензол; II — водород; III — циклогексан.

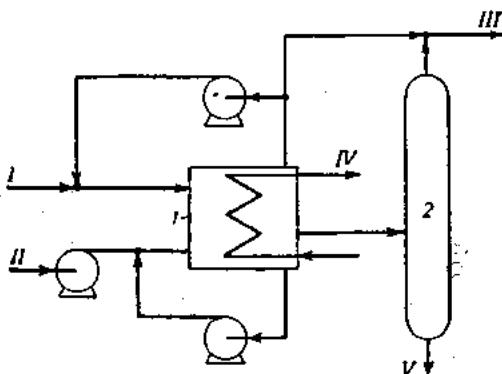


Рис. 1.5. Схема процесса «Аросат», разработанного фирмой Lummus Co:

I — реактор гидрирования; 2 — колонна для стабилизации;
I — бензол; II — водород; III — отдувочный газ; IV — побочный пар; V — циклогексан.

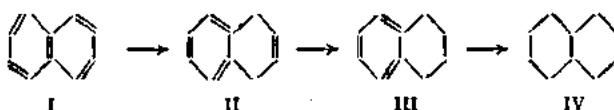
Процесс «Аросат», разработанный фирмой Lummus Co. Гидрирование бензола осуществляется на стационарном никелевом катализаторе. Свежий бензол, смешанный с циркулирующим циклогексаном, поступает в реактор; туда же подается свежий и циркулирующий водород (рис. 1.5). Температуру реакции гидрирования используют для производства пара низкого давления. Степень превращения довольно высокая и составляет 87—90%. Допустимое содержание тиофена в бензоле — не более 10^{-4} % (масс.).

Расходные показатели процесса:

Бензол, т/ч	1151
Водород (в расчёте на 100%-ный), тыс. м ³	10,6
Электроэнергия, кВт·ч	750
Вода для охлаждения, т/ч	5300
Пар (0,45 МПа), кг/ч	657,7

Гидрирование нафталина

В отличие от бензола, нафталин (I) восстанавливается ступенчато, сначала до дигидронафталина (II), затем до тетрагидронафталина (III) и, наконец, до декагидронафталина (IV) по схеме:



Гидрирование нафталина осуществляется как в жидкой, так и в паровой фазе. В основном используются никелевые катализаторы.

Получаемые в промышленности тетрагидронафталин (тетралин) и декагидронапфталин (декалин) применяются в качестве добавок к автомобильному горючему, растворителей, экстрагирующих веществ и разбавителей (при производстве лаков, кремов для обуви и т. д.).

В США гидрирование нафталина осуществляется на установках по процессам «Хайдрар» и «Хайнез». Гидрированию подвергается нафталин, очищенный на специальных установках фирмы Haldor и имеющий температуру застывания выше 80 °C и степень чистоты примерно 99,8%. Схема установки гидрирования нафталина ничем не отличается от схемы установки гидрирования бензола, однако процесс протекает при более высоких температурах и давлениях.

Гидрирование циклододекатриена

Основным способом получения циклододекатриена (ЦДТ) является циклопримеризация бутадиена:



Практическое применение находят продукты превращения ЦДТ — циклододекен и циклододекан. Циклододекан, получаемый гидрированием ЦДТ, в настоящее время используется в производстве додекалактама и 1,10-декандикарбоновой кислоты (см. гл. 6).

Гидрирование ЦДТ в циклододекан с практически количественным выходом получается на нанесенных на окись алюминия, силикат и уголь металлах VIII группы — никеле, кобальте, меди, палладии и др. Область температур превращения ЦДТ в циклододекан — 20—250 °C, давлений — от атмосферного до 30 МПа. Один из наиболее активных катализаторов — палладневый.

В качестве исходного сырья для получения ЦДТ может применяться также фракция C₄, содержащая 35—40% (масс.) бутадиена. Фирма Mitsubishi Petrotechnical (Япония) разработала процесс получения циклододекана непосредственно из фракции C₄. Стадия гидрирования ЦДТ протекает в реакторе на гетерогенном катализаторе при подаче смеси ЦДТ и водорода сверху вниз.

Расходные коэффициенты и экономические данные на 1 т циклододекана для установки мощностью 3600 т/год при годовом балансе рабочего времени 8000 ч приведены ниже:

Сырье

Фракция С ₄ (содержание бутадиена 40%), т/т	3,62
Водород (в расчете на 100%-ный), м ³ /т	419

Побочные продукты

Регенерированная фракция С ₄ , т/т	2,25
Легкие продукты и кубовые остатки, т/т	0,37
Энергетические затраты, ккал/т	13 160

Качество полученного циклододекана

Внешний вид	Прозрачно-белый
Чистота, %	99,6
Иодное число	0,012
Точка кристаллизации, °С	60,3
Общая зольность	Следы

Недавно показана возможность использования гомогенных катализаторов (системы типа Циглера—Натта) для гидрирования ЦДТ в циклододекан. Процесс гомогенного гидрирования ЦДТ в циклододекан разработан Французским институтом нефти.

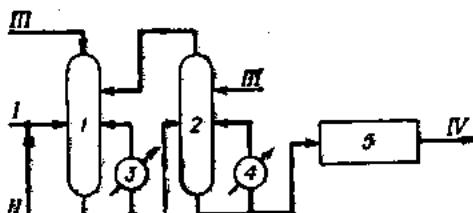


Рис. 1.6. Схема процесса гидрирования циклододекатриэна в циклододекан, разработанного Французским институтом нефти:

I, 2 — реакторы гидрирования; 3, 4 — теплообменники; 5 — узел отделения катализатора;
I — ЦДТ; II — катализатор; III — водород; IV — циклододекан.

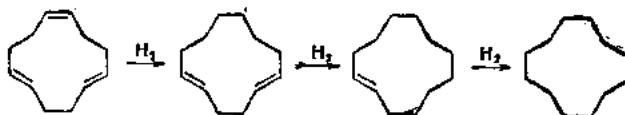
Катализатором процесса является смесь производного алюмогидрида с солью переходного металла в повышенной степени окисления. Скорость гидрирования очень высока — один моль водорода сорбируется в секунду милливаттом раствора в литре раствора переходного металла. Концентрация катализатора находится на уровне 10%. При такой низкой концентрации повторное использование катализатора не требуется.

Для упрощения процесса катализатор непосредственно растворяют в сырье без применения растворителя. Из-за высокой растворимости катализатора в его небольшой концентрации отложений осадка даже при длительных опытах не наблюдается. Катализическая система устойчива в присутствии хлорпроизводных и других органических примесей. Гидрирование осуществляется в двух последовательно установленных реакторах (рис. 1.6). Требуемая степень превращения достигается рециркуляцией раствора с катализатором. Катализатор после окончания реакции отделяется от циклододекана. Содержание остаточного олефина в продукте не превышает 0,02% (масс.). Никаких побочных продуктов в гидрогенизате не обнаружено.

Основные показатели работы установки получения циклододекана по процессу Французского института нефти: мощность — 10 600 т/год по циклододекану; расходы сырья — 9650 т/год циклододекатриэна и 337 т/год водорода

(95%-ной чистоты); капитальные затраты — 150 000 долл.; расходы электроэнергии — 20 кВт·ч, воды — 1130 л/ч, пара низкого давления — 1130 кг/ч.

Процесс гидрирования ЦДТ многостадийный: сначала олефин, содержащий три двойные связи, превращается с поглощением одного моля водорода в диен, восстановляемый в моноеновое производное, которое в свою очередь дает циклододекан. Для превращения ЦДТ в циклододекан требуется три моля водорода:



Аналогичным образом превращаются в циклододекан основные получаемые изомеры ЦДТ (*цис*-*транс*-*транс* и *транс*-*транс*-*транс*). Реакция гидрирования экзотермичная (выделяется около 375 кДж/моль ЦДТ).

При гидрировании происходит значительная изомеризация как исходного ЦДТ, так и продуктов его превращения. В продуктах гидрирования может быть обнаружено 48 различных соединений, отличающихся количеством и положением двойных связей.

При превращении ЦДТ в циклододекан возможно протекание реакции транс-аннулярной дегидроциклизации, приводящей к образованию веществ ароматического характера и снижающей выход циклододекана. Поэтому предложено проводить гидрирование ступенчато, при температурах не выше 200 °С.

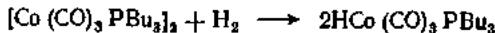
Более сложно получение промежуточного продукта гидрирования ЦДТ — циклододекена, используемого для производства 1,10-декандикарбоновой кислоты.

Для получения циклододекена реакцию гидрирования нужно останавливать, не доводя до конца, на стадии поглощения двух молей водорода на один моль циклододекатрина.

Гетерогенные катализаторы (палладиевый, родиевый, никелевый и т. д.) позволяют проводить эту реакцию, но в гидрогенизате присутствуют продукты неполного гидрирования (циклододекатриен и циклододекадиен) и полностью насыщенный углеводород — циклододекан. Поскольку эти продукты усложняют переработку гидрогенизата, а выделить их известными способами невозможно из-за сходных физико-химических характеристик, значительное внимание в последнее время уделяется гомогенным металлокомплексным катализаторам.

Селективное превращение циклододекана в циклододекен возможно на растворимых комплексных катализаторах, содержащих кобальт, рутений и родий. Наиболее перспективный гомогенный катализатор — карбонилфосфиновый комплекс кобальта $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]_2$.

Катализически активной формой является гидрокарбонил, образующийся при взаимодействии комплекса с водородом:



Этот катализатор при температуре 140 °С, давлении водорода 2,5 МПа и мольном соотношении катализатор/циклододекатриен, равном 1/120, позволяет проводить гидрирование ЦДТ в циклододекен с селективностью выше 95%, достигая степени превращения исходного циклододекатриена 100%.

Карбонилфосфиновый комплекс кобальта, как и другие металлокомплексные катализаторы, высокочувствителен к действию примесей в сырье, в частности к кислороду и другим окисляющим агентам. Это требует весьма тщательной очистки гидрируемого сырья.

Гидрирование как способ очистки углеводородного сырья и некоторых нефтепродуктов

Гидрирование широко применяется для очистки продуктов прямой гонки нефти от сернистых, кислородных, азотистых и других соединений, содержащих гетероатомы. Процессы гидроочистки описаны в гл. 2 первого тома справоч-

ника. При глубоком гидрировании можно превратить значительную часть ароматических соединений в нафтеновые, что широко используется в настоящее время при производстве реактивных топлив.

При гидрировании продуктов вторичного происхождения (креминг, пиролиз) возникают трудности селективного удаления ацетиленовых и диеновых углеводородов без вовлечения в реакцию олефинов или глубокого гидрирования непредельных углеводородов без участия в реакции ароматических углеводородов и т. д.

Гидрирование ацетилена в пирогазе и этиленовых потоках. Пирогаз непосредственно за счет водорода, в нем содержащегося, или этиленовый поток после отделения метан-водородной фракции (с добавлением внешнего водорода) подвергаются обработке на палладийсодержащих катализаторах. Палладий нанесен на прочный носитель — окись алюминия или силикагель (в частности, могут использоваться катализаторы НО-10 и НО-11). Основные параметры процесса:

Давление, МПа	2—5
Объемная скорость газа, м ³ /(м ³ катализатора · 4)	2000—4000
Мольное соотношение водород/ацетилен	(2÷2,5) : 1
Температура на входе, °С	10—60
Максимальная температура на выходе, °С	200
Остаточное содержание ацетилена, % _{оо}	5—10

Катализатор перед работой восстанавливают водородом при 150 °С. Через 6—8 месяцев катализатор регенерируют обработкой паром при 450 °С.

Необходимо предотвратить конденсацию воды на катализаторе. С этой целью катализатор предварительно разогревают в токе азота. По достижении 180 °С начинают подачу пара и повышают температуру до 300 °С. Пар продолжают подавать до исчезновения в конденсате следов органических продуктов. Затем добавляют 5% воздуха таким образом, чтобы температура не превышала 450 °С (в дальнейшем количество воздуха может быть увеличено до 30%, однако температура не должна превышать 500 °С). Воздух подают до тех пор, пока содержание CO₂ на выходе не снизится до 0,1%. После отключения воздуха температуру снижают до 150 °С. При этой температуре пар заменяют азотом и восстанавливают катализатор путем подачи азотоводородной смеси из расчета 10 м³ водорода на 1 м³ катализатора. По окончании восстановления температуру снижают до рабочей и водород заменяют инертным газом. До начала работы катализатор хранится в атмосфере инертного газа при давлении 0,2 МПа.

Гидрирование ацетиленовых и диеновых углеводородов в пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракции пиролиза. Во избежание термической полимеризации гидрирование сжиженных газов пиролиза необходимо осуществлять при возможно более низкой температуре (не более 50 °С), причем повышение ее должно происходить только путем аднабатического разогрева (за счет теплового эффекта реакции). Чтобы не допустить чрезмерного разогрева, в ряде случаев следует использовать два последовательных реактора колонного типа либо применить трубчатые реакторы с внешним теплоносителем или возвратом части пропарированного и охлажденного продукта на вход реактора. Поскольку фракции пиролиза C₃ и C₄ получаются в жидком виде, целесообразно проводить гидрирование также в жидкой фазе. Ввиду высокой реакционной способности гидрируемых примесей большого соотношения водород/сырец не требуется, поэтому, как правило, циркуляция водородсодержащего газа не применяется. В реакторы подается стехиометрическое количество водорода с 10—30% избытком. К катализаторам предъявляются требования высокой селективности (гидрироваться должны только высоконенасыщенные углеводороды) и инертности по отношению к реакции полимеризации. Наиболее эффективны палладиевые катализаторы, нанесенные на окись алюминия или носители на основе окиси алюминия.

Типовой состав пропан-пропиленовой фракции [в % (мол.)] приведен ниже:

Пропилен	85—95
Пропан	3—10
Метилацетилен + аллен	1—12

В большинстве случаев необходимо снизить содержание метилацетилена в аллена (пропадиена) до 20%₀₀, а иногда до 10%₀₀. Гидрирование должно протекать с минимальными потерями пропилена и желательно даже с увеличением содержания пропилена за счет гидрирования полиненасыщенных углеводородов. Результаты гидрирования фракции C₃ различного происхождения приведены в табл. 1.3. При жестком пиролизе (большом содержании полиненасыщенных) концентрация пропилена после гидрирования возрастает.

Состав сырья и гидрогенизата [в % (мол.)]
при гидрировании фракции C₃ пиролиза

Таблица 1.3

Компоненты	Мягкий пиролиз		Средний пиролиз		Жесткий пиролиз	
	сырец	гидрогенизат	сырец	гидрогенизат	сырец	гидрогенизат
Пропан	4,98	7,17	8,12	9,89	3,34	9,30
Пропилен	93,30	92,83	90,11	85,09	85,09	90,69
Пропадиен (аллен)	0,74	0,002	3,05	0,002	4,58	0,002
Метилацетилен	0,98	0,002	0,52	0,002	6,98	0,001
Пропилен: потери образование	—	0,47	—	1,80	—	5,6

Типовой состав бутан-бутыленовой фракции [в % (мол.)]:

Бутаны	4—6
и-Бутины	20—35
Изобутен	20—30
Бутадиен	30—50
Винилацетилен + этилацетилен	0,2—5

Количество бутадиена и ацетиленовых производных возрастает с увеличением жесткости пиролиза. Для фракции C₄ пиролиза перед извлечением бутадиена необходимо удалить основную массу ацетиленовых производных. Результаты гидрирования представлены в табл. 1.4 для продуктов мягкого и жесткого

Состав сырья и гидрогенизата [в % (мол.)]
при гидрировании фракции C₄ пиролиза

Таблица 1.4

Компоненты	Мягкий пиролиз		Жесткий пиролиз			
	сырец	гидрогенизат	сырец	гидрогенизат	500 °C	200 °C
Бутаны	5,50	5,58	2,0	2,2	2,3	2,3
и-Бутины	33,38	34,82	27,7	32,0	33,5	33,5
Изобутен	26,30	26,30	13,5	13,5	13,5	13,5
Бутадиен	34,59	33,28	54,0	52,2	50,6	50,6
Этилацетилен	0,06	0,04	0,4	0,04	0,018	0,018
Винилацетилен	0,17	0,006	2,4	0,01	0,002	0,002

пиролиза. Для жесткого пиролиза приведены также данные для глубокой очистки. Значительную часть гомологов ацетилен можно прогидрировать, не затрагивая основную массу бутадиена. Винилацетилен гидрируется легче, чем этилацетилен. Это имеет практически важное значение, так как винилацетилен — более вредная примесь в процессе извлечения бутадиена. Увеличение глубины

гидрирования ацетиленовых углеводородов в 2,5 раза сопровождается дополнительным превращением бутадиена в бутилена.

Селективное гидрирование остаточного бутадиена. Обычно после извлечения бутадиена из бутан-бутиленовой фракции остаточное его содержание в рафинате составляет 0,3—1,5%. Более глубокое извлечение неэкономично. Однако при дальнейшей переработке бутан-бутиленовой фракции крайне нежелательно присутствие бутадиена, поэтому его следует удалить возможно полнее. Для этого может быть использовано чистое гидрирование бутадиена (при практическом отсутствии других реакций) или гидрирование бутадиена с одновременной изомеризацией *n*-бутенов. Главной задачей селективного гидрирования бутадиена является удаление этого компонента без образования бутана. Результаты гидрирования фракции C₄ пиролиза (после выделения из нее основного количества бутадиена) представлены в табл. 1.6. Как видно, бутадиен удаляется до промильных количеств при очень незначительном образовании бутана. Содержание 2-бутена в суммарных *n*-бутенах увеличивается незначительно, т. е. реакции изомеризации бутенов практически отсутствуют.

Таблица 1.5

Состав сырья и гидрогенизата [в % (масс.)]
при гидрировании остаточного бутадиена во фракции C₄ пиролиза

Компоненты	Сырье	Гидрогенизат
Бутаны	9,2	9,7
Изобутен	45,5	45,5
1-Бутен (<i>n</i>)	27,6	25,3
2-Бутен (<i>n</i>)	17,3	19,5
Бутадиен	0,4	0,01
2-Бутен в <i>n</i> -бутенах	38,5	43,5

В некоторых случаях полезно увеличить содержание 2-бутена в бутан-бутиленовой фракции. Это позволит отделить основную массу *n*-бутенов от изобутена. Изомеризацию *n*-бутенов можно совместить с удалением бутадиена, если повысить изомеризующую функцию катализатора.

Данные по удалению бутадиена с одновременной изомеризацией 1-бутена в 2-бутен приведены в табл. 1.6. Превращение бутена ведет достаточно глубоко — доля 2-бутена в смеси *n*-бутенов достигает 90%. Это позволяет отдельить 1-бутен вместе с изобутеном в качестве погона при ректификации, с получением в кубе колонны смеси 2-бутена и бутана. Такой процесс требует более жестких условий, поэтому выход бутана возрастает примерно в 1,5 раза. На аналогичных катализаторах можно осуществлять гидрооблагораживание бензиновых фракций пироконденсата (см. гл. 2, т. 1).

Таблица 1.6

Состав сырья и гидрогенизата [в % (мол.)]
при гидрировании остаточного бутадиена с изомеризацией бутена

Компоненты	Сырье	Гидрогенизат
Бутаны	9,1	14,8
Изобутен	45,4	45,4
1-Бутен (<i>n</i>)	27,2	3,9
2-Бутен (<i>n</i>)	16,8	35,9
Бутадиен	1,6	0,01
2-Бутен в <i>n</i> -бутенах	37,5	90,2

1.3. Гидрирование кислородсодержащих соединений

При гидрировании кислородсодержащих соединений могут решаться следующие задачи:

- 1) гидрирование кратных углерод-углеродных связей или ароматических колец;
- 2) гидрирование двойной связи кислород—углерод (групп $\text{C}=\text{O}$) в альдегидах, кетонах, сложных эфирах, кислотах;
- 3) гидрирование простой связи углерод—кислород, в том числе гидрирование оксирановых колец;
- 4) одновременное гидрирование нескольких функциональных групп.

Основными целевыми продуктами при гидрировании кислородсодержащих соединений являются спирты.

Гидрирование карбонильной группы алифатических альдегидов и кетонов

Получение бутиловых спиртов гидрированием масляных альдегидов. Сырые масляные альдегиды, полученные оккосинтезом, имеют сложный состав. Основными компонентами этой смеси являются масляный и изомасляный альдегиды, спирты, которые присутствуют в продукте реакции за счет гидрирования альдегидов в процессе карбонилирования пропилена, и растворитель (пентан-гексановая фракция, ароматические углеводороды, смесь бутилового и изобутилового спиртов). В меньших количествах присутствуют кислоты, сложные эфиры (в частности, формиаты и ацетали), простые эфиры и продукты конденсации. Эти примеси гидрируются значительно хуже основных продуктов и многие из них оказывают отравляющее действие на катализатор. Некоторые примеси образуются во время декобальтизации продуктов синтеза. Поэтому принятый способ декобальтизации в значительной мере предопределяет выбор катализатора и условий гидрирования.

Гидрирование на никель-хромовом катализаторе. Значительное количество промышленных установок работает по схеме полного превращения смеси масляных альдегидов в смесь бутиловых спиртов, которые затем разделяются ректификацией. При термической декобальтизации в атмосфере водорода кобальт осаждается на гранулированном или суспендированном носителе (пемза, кизельгур), а смесь растворителя, продуктов уплотнения и водорода [с содержанием кобальта не более 0,1% (масс.)] после декобальтизации поступает на никель-хромовый катализатор и гидрируется при температуре в начале цикла 140–160 °С и в конце цикла приблизительно 200 °С, давлении 30 МПа и объемной скорости подачи сырья 2–2,5 ч⁻¹. Подача водорода в количестве 2 м³/кг сырья, при поддуве в случае необходимости холодного водорода, позволяет проводить гидрирование в реакторе колонного типа. Степень превращения масляных альдегидов равна 98–99% при селективности около 98%.

Аналогичный процесс можно осуществить и на скелетном алюмо-никель-титановом катализаторе. В этом случае соотношение водород/сырье можно снизить до 1 м³ водорода на 1 кг сырья.

Гидрирование на алюмо-цинко-хромовом катализаторе. Если количество примесей в продукте гидроформилирования пропилена достаточно высокое, целесообразно применять алюмо-цинко-хромовый катализатор, который значительно менее чувствителен к окиси углерода, воде, сернистым соединениям, органическим кислотам. Гидрирование на алюмо-цинко-хромовом катализаторе осуществляется при температуре 320–340 °С, давлении 30 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,6–1,4 ч⁻¹ и циркуляции водорода 1–4 м³. Реакция гидрирования протекает по кувлевому порядку. На скорость гидрирования существенно влияет характер растворителя. При использовании пентан-гексановой фракции количество образующихся спиртов в 1,5 раза больше, чем в случае применения толуола. Наряду с основной реакцией гидрирования масляных альдегидов протекает побочная реакция конденсации, причем

количество продуктов уплотнения при прочих равных условиях увеличивается с повышением начальной концентрации альдегидов в сырье. Реакции уплотнения протекают по первому порядку. Выход продуктов уплотнения при степени превращения 90% составляет примерно 5%.

В настоящее время α -масляный альдегид используют не только для производства бутилового спирта, но главным образом для производства 2-этилгексанола. Поэтому продукт гидроформилирования пропилена разделяют ректификацией и, как предусмотрено схемами, разработанными фирмами BASF, Ruhrchemie AG, Rhone-Poulenc и др., гидрированию подвергают в основном изомасляный альдегид с примесями α -масляного альдегида и растворителя. Ввиду того, что в данном случае на переработку поступают продукты, не содержащие высокомолекулярных соединений, кислот, эфиров, ацеталей и т. д., становится возможным осуществлять процесс гидрирования при атмосферном давлении, что значительно снижает капиталоизделия и энергетические затраты, уменьшает выход продуктов конденсации. Гидрирование можно проводить по двум вариантам: без циркуляции водорода и с небольшой циркуляцией.

Основные параметры процесса без циркуляции водорода:

Мольное соотношение водород/сырец (альдегид)	(1,3+1,5) : 1
Давление, МПа:	
на входе в реактор	0,35
на выходе из реактора	0,15
Температура хладагента, °С:	
в начале пробега	100
в конце пробега	180
Температура в слое катализатора, °С:	
в начале пробега	120—160
в конце пробега	180—200
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,5
Степень превращения альдегида, %	99

Используется реактор трубчатого типа, теплосъем осуществляется кипящей водой. При работе без циркуляции водорода происходит перегрев лобовых слоев катализатора, поэтому приходится разбавлять катализатор фарфоровыми шариками и, следовательно, снижать полезную загрузку реактора. Этого можно избежать при работе с небольшой циркуляцией водорода.

Основные параметры гидрирования с циркуляцией водорода:

Мольное соотношение водород/сырец (альдегид)	4 : 1
Давление, МПа:	
на входе в реактор	0,4
на выходе из реактора	0,3
Температура хладагента, °С:	
в начале пробега	100
в конце пробега	180
Температура в слое катализатора, °С:	
в начале пробега	120—160
в конце пробега	180—200
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,5
Степень превращения альдегида, %	99
Расход свежего водорода, моль/моль	1,15—1,25

Таким образом, по технологическому режиму и степени превращения альдегида оба варианта гидрирования близки и позволяют получать изобутиловый и α -бутиловый спирты высокого качества.

Гидрирование среднемолекулярных альдегидов 2-этилгексана и продуктов гидроформилирования линейных или разветвленных олефинов в изобутилена, тримеропропилена, осуществляется в условиях, близких к используемым при переработке масляных альдегидов.

В процессах Ruhrchemie AG и Ruhrchemie AG—Rhone-Poulenc температура равна 100—150 °C, давление — от 0,3—1 до 4—8 МПа. В процессе BASF используется температура 160—230 °C и давление 30 МПа.

Производство алифатических спиртов C_6 — C_9 —флотореагентов и C_6 — C_9 —пластификаторов. При использовании спиртов как растворителей и, особенно, пластификаторов требования к качеству весьма высоки. Поэтому для оксосинтеза и последующего гидрирования требуется высококачественное сырье, что значительно увеличивает себестоимость производства.

Высшие спирты, используемые как флотореагенты, не требуют высокой степени очистки (особенно важно, что могут применяться спирты, содержащие сернистые соединения). Это позволяет использовать в качестве сырья для гидроформилирования фракции бензинов деструктивной переработки нефти: термокрекинга, контактного и замедленного коксования с содержанием серы 0,3% (масс.) и выше. Для спиртов, полученных после гидрирования альдегидов, не нужна дополнительная очистка (отделение от них углеводородов легко достигается ректификацией). Однако осуществление процесса осложняется тем, что на стадии гидрирования олефинов необходимо использовать катализатор, не подверженный отравлению сернистыми соединениями. Среди таких катализаторов наиболее пригодны MoS_2 на угле, $NiSWS_2$ на Al_2O_3 и $2NiSWS_2$ без носителя. В составе продуктов гидроформилирования (исходном сырье) находятся 16% альдегидов, 9,6% спиртов и 70% углеводородов. При гидрировании такого сырья с использованием катализатора $NiSWS_2$ на $\gamma-Al_2O_3$ значительная часть кислородных соединений превращается в углеводороды.

Более селективно проходит гидрирование на цинко-хромовом катализаторе. При давлении 15—30 МПа, температуре 180—200 °C и объемной скорости подачи сырья 2—4 ч⁻¹ степень превращения достигает 86—92%, а выход спиртов из превращенных альдегидов и спиртов, введенные с исходным сырьем, — 95%. Еще более селективным является цинко-хромовый (метанольный) катализатор. В случае гидрирования продуктов оксосинтеза, содержащих 27—32% (масс.) альдегидов и 4—5% (масс.) спиртов, при температуре 320—325 °C, давлении 20—30 МПа и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ степень превращения составляет 95%, а выход спиртов от превращенных альдегидов и спиртов, введенных с исходным сырьем, приближается к 100%. Свойства цинко-хромового катализатора можно улучшить введением в его состав алюминия. В настоящее время при гидрировании альдегидов C_6 — C_9 в промышленности используется алюмо-цинко-хромовый катализатор. Цинко-хромовый и алюмо-цинко-хромовый катализаторы практически не влияют на гидрирование непредельных соединений. Получаемые спирты C_6 — C_9 по всем показателям, за исключением непредельности, пригодны для производства пластификаторов. Для удаления непредельных соединений введена вторая ступень гидрирования на никельсодержащих катализаторах.

Условия гидрирования на никель-хромовом катализаторе:

Давление, МПа	28—30
Температура в реакторе, °C	160—180
Соотношение водород/сырье, м ³ /кг	1,5—2
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,0
Содержание серы в спиртах до гидрирования, % (масс.)	≤ 0,8
Сероность, % (масс.):	
катализатора	0,5—0,6
форконтакта	5,0—6,0

Условия гидрирования на катализаторе «никель на кизельгуре»:

Давление, МПа	30
Температура, °C	170—190
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,2—0,4
Соотношение газ/сырье, м ³ /кг	0,9—1,5

Гидрирование карбоксильной и сложноэфирных групп

Почти во всех развитых странах организовано производство высших жирных спиртов путем каталитической гидрогенизации жирных кислот в их производных (табл. 1.7).

Таблица 1.7

Промышленные процессы гидрогенизации, используемые для производства высших жирных спиртов

Страны и фирмы	Производст- венный спирт, %/год	Сырье	Каталитатор	Главные компоненты катализатора	Темпера- тура, °С	Давление воздорона, МПа
США, Procter & Gamble	90 000	Метиловые эфиры кислот, кокосового и пальмового масел. Метиловые эфиры кислот кокосового, пальмового и таллового масел	Суспензи- рованный To же	Cu, Cr	230—340	23—25
Англия, Marchon Products	20 000	Триглицериды, эфирные природных кислот	To же	Cu, Cr	260—330	30
Франция, Sinoova	7 000	Триглицериды	»	Cu, Cr	300	30—35 (25% N ₂)
Дания, Oleofabrik	—	Метиловые эфиры жирных кислот	Стационар- ный Суспензи- рованный	Cu, Zn, Cr	290—300 200—350	28—29 40—50
Бельгия, SVA	—	Пальмоядерное масло, твердые жиры, метиловые эфиры жирных кислот	»	Cu, Cr	270—320	30 (25% N ₂)
Венгрия, азотный завод в г. Печ	3 000	Синтетические жирные кислоты	To же	Cu, Cr	—	—
Румыния, предприятие в г. Борзенити	3 000	Синтетические жирные кислоты	Стационар- ный To же	Cu, Cr	—	—
Япония, Kao Soap	15 000	Бутиловые эфиры синтетиче- ских жирных кислот C ₁ —C ₉	»	Cu, Zn	260—300	22—30
ГДР, Deutsche Hydrierwerke	10 000	Капалоголовый жир	To же	Cu, Cr	240—280	20—30
СССР	—	Синтетические жирные кислоты C ₁₀ —C ₁₆	»	Zn, Cr	300—340	30
—	—	Метиловые эфиры синтетиче- ских жирных кислот C ₁₀ —C ₁₆	»	Cu, Cr	240—280	30
—	—	Суспензи- рованный	Cu, Cr	300—330	30	

Реализованные в промышленности процессы можно различить по следующим признакам:

- 1) сырье — природное или синтетическое;
- 2) состав применяемых кислот — низкомолекулярные до C_{10} , среднемолекулярные C_{10} — C_{16} или высокомолекулярные;
- 3) соединение, которое подвергается гидрогенизации, — триглицериды, воски, метиловые или бутиловые эфиры, свободные кислоты;
- 4) тип катализатора — суспендированный или стационарный;
- 5) химический состав катализатора.

Большинство реализованных процессов пока базируется на природном сырье в эфирной форме (в виде триглицеридов или эфиров низших спиртов) при использовании суспендированного катализатора. Наметились тенденции к применению стационарного катализатора и синтетического сырья.

В настоящее время основным сырьем для производства высших жирных спиртов методом катализитической гидрогенизации служат метиловые и бутиловые эфиры кислот C_7 — C_{18} . Их получают этерификацией соответствующих фракций синтетических жирных кислот (продуктов окисления парафина) или переэтерификацией природных жиров (триглицеридов). Самые же природные жиры применяются как сырье для гидрогенизации в относительно небольших масштабах. Переработка свободных жирных кислот, начавшаяся в последние годы, имеет тенденцию к расширению. В табл. 1.8 приведены характеристики и составы кислот, получаемых из различных видов сырья, используемого в промышленных процессах гидрогенизации. Жирные кислоты природных жиров представлены насыщенными и ненасыщенными кислотами с прямой целью, содержащими четное число углеродных атомов в молекуле. Состав фракций синтетических жирных кислот более сложен. В них присутствуют насыщенные монокарбоновые кислоты с четным и нечетным числом углеродных атомов как с нормальной, так и с разветвленной целью, а также дикарбоновые, ненасыщенные и нафтеновые кислоты, кетокислоты и оксикислоты. По другим данным, в промышленных фракциях кислот C_{10} — C_{16} содержится [в % (масс.)]: кислот с разветвленной целью — 30—35; дикарбоновых кислот — 1,5—4; оксикислот и лактонов — 1—2; неомываемых веществ — до 3.

На показатели процесса гидрогенизации, а также на состав и качество получающихся спиртов значительное влияние оказывают примеси в исходном сырье. В исходной фракции кислот или эфиров нежелательно присутствие кислот или эфиров большей либо меньшей молекулярной массы. Особенно ограничивается примесь кислот выше C_{18} (в свободном и связанным виде) из-за сокращения срока службы катализатора. Свободные монокарбоновые кислоты с разветвленной углеродной цепочкой или их эфиры превращаются в спирты с той же скоростью и селективностью, что и кислоты нормального строения. Однако наличие разветвленных соединений ухудшает потребительские свойства продуктов последующей переработки спиртов — пластификаторов и моющих средств.

Непредельные жирные кислоты и их сложные эфиры превращаются в спирты с той же скоростью, что и их насыщенные аналоги. Присутствие этих соединений не снижает ценности сырья, а при условии сохранения двойной связи даже повышает ценность товарных спиртов. Однако для сохранения двойной связи гидрогенизацию необходимо проводить в специальных условиях на особых катализаторах. Свободные дикарбоновые кислоты уменьшают скорость гидрогенизации сырья за счет блокирования поверхности катализатора. Примесь их в виде метиловых эфиров не влияет на скорость гидрогенизации, но приводит к обогащению спиртов гликолями: в промышленных образцах спиртов C_{10} — C_{18} содержится 4—7% (масс.) высших первичных гликолей.

Кетокислоты и оксикислоты в концентрациях 0,5—1% (масс.), по-видимому, несущественно влияют на процесс гидрогенизации основного сырья, но при более высоком содержании они могут способствовать образованию побочных продуктов и уменьшению срока службы катализатора. К безусловно вредным примесям, содержание которых должно быть минимальным, относятся соединения серы, фосфора, хлора и железа, а также белки, смолы и громатические соединения. При длительном хранении сырья в нем накапливаются некоторые из этих примесей, что ухудшает процесс гидрогенизации. В этом случае нужно сырье подвергать очистке, например дистилляцией.

Таблица 1.8

Характеристики и составы жирных кислот, получаемых из различных видов сырья и используемых для гидрогенации

Сырье	Характеристики кислот				Содержание кислот, % (масс.)			
	кислотное число	эффирное число	наполное число	содержание нормальных кислот, % (масс.)	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂
Кокосовое масло	0—1	254—262	6—12	0,2—0,8 ≤1,0	0,2	—	—	4,5
Пальмовое масло	0—1	196—210	14—16	0,2—0,8 ≤1,0	—	—	—	2,6
Синтетические жирные кислоты:								
C ₁₀ —C ₁₆	245—266	3—4	9—12	0,7—1,2 0,0—0,3	—	—	—	2,5—4,4
C ₁₀ —C ₂₀	225—240	<10	10—20	<3,5 ≤1,0	—	0,1	—	2,1—2,4
C ₇ —C ₉	365—400	<3,0	—	<1,0 1,5	—	19,3—24,1	21,5—23,8	17,4—18,8
Gовяжий жир	0—5,0	185—195	32—47	— ≤1,0	—	—	—	—
Бараний жир	0—5,0	187—193	31—46	— ≤1,0	—	—	—	—
Кашалотовый жир: Ворвани	2—26	112—140	78—85	<30 ≤0,1	—	—	—	—
спермацет	0—20	120—158	62,2—92,8	35—44 ≤0,1	—	—	—	—

Сырье	Содержание кислот, % (масс.)										
	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	
Кокосовое масло	4,5—10	—	45—51	—	13—18,5	—	7,5	—	7—10	—	1—2,6
Пальмовое масло	6,9	—	47,1	—	14,2	—	8,8	—	20,5	—	—
Синтетические жирные кислоты:											
C ₁₀ —C ₁₈	6,3—8,5	9,0—12,2	11,0—14,6	12,6—14,8	9,7—11,3	8,0—11,2	6,0—10,6	3,0—6,8	3,0—3,3	0,3—3,0	0,6—1,0
C ₁₀ —C ₁₆	5,0—5,6	7,2—8,1	9,4—10,4	8,6—10,3	10,2—11,1	9,3—10,5	10,6—11,0	8,8—9,6	9,3—10,8	5,6—6,8	3,9—4,9
C ₇ —C ₉	9,8—11,6	4,4—5,5	0,8—2,3	—	—	—	—	—	—	—	2,8—4,4
Говяжий жир	—	—	—	—	2,0—2,5	—	27—29	—	69—78	—	—
Бараний жир	—	—	—	—	2,0—4,0	—	25—27	—	64—78	—	—
Кашалотовый жир:											
ворвень	—	—	1,0	—	9,0	—	33,0;	—	37,0;	—	19,0;
спермацет	3,5	—	20,0	—	28,0;	—	25,0;	—	67,0;	—	8,0;
					8,0	—	23,0;	—	19,0;	—	6,5;
						—	48,0	—	34,0	—	10,0

П р и м е ч а н и е.
ряд — спирты.

Два ряда данных для кашалотового жира (графы C₁₀, C₁₅, C₁₆, C₁₇) означают: верхний ряд — кислоты; нижний

Для этерификации жирных кислот можно применять различные этиловые спирты, но в промышленной практике используются только два — метиловый и бутиловый. В ГДР все синтетические жирные кислоты (C_7-C_{10} , $C_{10}-C_{14}$ и $C_{16}-C_{20}$) этерифицируют бутиловым спиртом. В ССР для кислот C_7-C_9 применяют бутиловый спирт, а для кислот $C_{10}-C_{18}$ — метиловый. Этерификацию бутиловым спиртом осуществляют при повышенных температурах (180—200 °C) и давлении (0,4—1 МПа). Схема периодического процесса этерификации приведена на рис. 1.7. Свежий и регенерированный бутиловый спирт, а также жирные

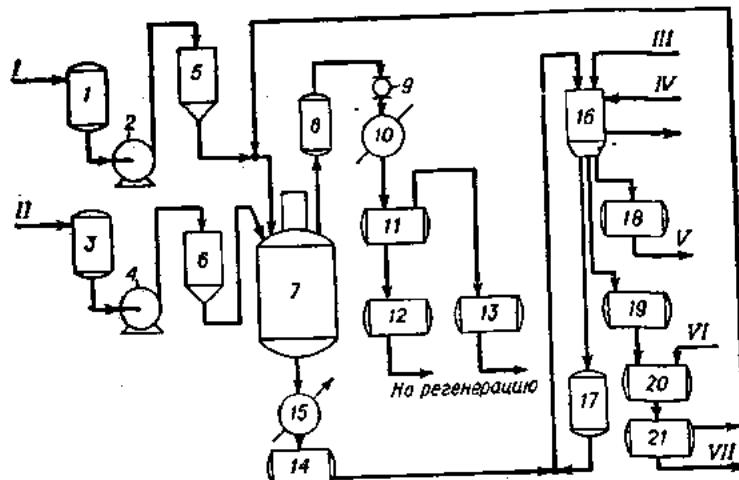


Рис. 17. Схема процесса этерификации жирных кислот бутиловым спиртом

J — емкость для жирных кислот; *2, 4* — насосы; *3* — емкость для бутылкового спирта; *5* — мерник жирных кислот; *6* — мерник бутылкового спирта; *7* — реактор-этерификатор; *8* — дефлектиор; *9* — смотровой фонарь; *10* — ковенсатор; *11* — разделительный сосуд; *12* — приемник бутанольной воды; *13* — приемник обводненного бутылкового спирта; *14* — приемник сырых эфиров; *15* — водяной холодильник; *16* — вентрилизатор; *17* — приемник эмульсионного слоя; *18* — приемник рафинированных эфиров; *19* — приемник раствора натриевых солей; *20* — аппарат для выделения жирных кислот; *21* — отстойник;
J — жирные кислоты; *II* — бутылковый спирт; *III* — NaOH ; *IV* — пар; *V* — эфиры; *VI* — H_2SO_4 ; *VII* — Na_2SO_4 .

кислоты вводятся в реактор в массовом соотношении 1 : 1, т. е. с большим мольным избытком спирта. Смесь жирных кислот и бутилового спирта нагревается в реакторе-этерификаторе паром до 200 °C. Образующаяся вода отгоняется в виде азеотропа с бутиловым спиртом. Отгонянная азеотропная смесь расслаивается: нижний слой представляет собой 12%-ный раствор бутилового спирта в воде, а верхний — обогащенный бутиловый спирт. Из обоих слоев регенерируют бутиловый спирт для повторного использования в процессе этерификации. Во время отгонки азеотропной смеси периодически отбирают из этерификатора реакционную смесь для определения кислотного числа. По достижении кислотного числа, равного 5—10 мг KOH/g, отгоняют не вступивший в реакцию бутиловый спирт.

Процесс этерификации заканчивается примерно через 24 ч. Поскольку реакция обратима, несмотря на значительный мольный избыток бутилового спирта в непрерывный отвод воды из реакционной смеси, не удается получить эфиры без примеси кислот (остаточное кислотное число 2—3 мг КОН/г). Поэтому сырьи эфиры нейтрализуют 25%-ным раствором щелочи при 50—60 °С для удаления кислот, не вступивших в реакцию. Из нейтрализатора отбирают три слоя: эфирный, мыльно-щелочной и промежуточный (эмulsionсийный). Эмульсионный слой собирают в емкость и вновь направляют в нейтрализатор. Щелочной раствор натриевых солей жирных кислот (мыл) отделяют от эфиров отстаиванием и обрабатывают серной кислотой. При этом регенерируются свободные

кислоты, которые после промывки водой отделяются от сульфата натрия и вновь возвращаются в производство. Эфиры промывают в нейтрализаторе водой и сушат в вакууме. При промывке образуется большое количество сточных вод, поэтому промывку иногда заменяют дистилляцией. Рафинированные эфиры имеют кислотное число 0,2—0,6 мг КОН/г.

В СССР осуществлен также непрерывный процесс этерификации кислот бутыловым спиртом в двух последовательно работающих реакторах-терификаторах каскадного типа при 200 °С и 0,6—0,9 МПа.

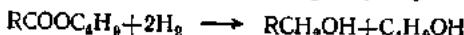
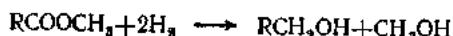
Этерификация синтетических жирных кислот метиловым спиртом осуществляется в колпачковой тарельчатой колонне. Пары метилового спирта, нагретые до 120—130 °С, поступают в нижнюю часть колонны, а сверху подаются нагретые до 115—120 °С жирные кислоты вместе с 50%-ной серной кислотой в количестве 1—2% (масс.). Поскольку в данном случае не образуется азеотропная смесь, отгонка которой позволила бы смещать равновесие реакции, применяется большой (пятикратный) избыток метилового спирта. Глубина этерификации достигает 97—98%. Полученные метиловые эфиры имеют остаточное кислотное число 5—7 мг КОН/г, т. е. несколько больше, чем при этерификации бутыловым спиртом.

Преимуществами использования метилового спирта являются его доступность, значительно меньшая стоимость и более низкий расход. Кроме того, скорость гидрогенизации метиловых эфиров несколько больше, чем бутиловых. Недостатки метилового спирта: летучесть, высокая токсичность и необходимость применения коррозионностойких материалов, поскольку этерификация проводится в присутствии серной кислоты. В настоящее время разрабатывается термическая этерификация кислот метиловым спиртом в более жестких условиях (250—320 °С и 1—30 МПа).

Использование природных жиров в качестве сырья для гидрогенизации нецелесообразно, так как при этом процессе глицерин превращается в менее ценный изопропиловый спирт. Поэтому предварительно проводят двухступенчатую обработку жиров (гидролиз и этерификация выделенных свободных кислот низшими спиртами) или одностадийную перестерификацию триглицеридов низкомолекулярным спиртом (как правило, метиловым). Перестерификацию можно вести в присутствии кислотных (H_2SO_4) и щелочных (MgO , CaO , CH_3ONa) катализаторов.

Гидрирование сложных эфиров. Технологическая схема процесса с использованием суспендированного медно-хромового катализатора приведена на рис. 1.8. Свежий водород под давлением до 30 МПа смешивается с циркулирующим водородом и нагревается за счет продуктов реакции в теплообменнике 8, а затем — до 300—350 °С в трубчатой печи 11. Нагретый водород поступает в специальную камеру (на рисунке не показана) на смещение с эфиром, предварительно нагретым в подогревателе 3 до 100—120 °С. Образовавшаяся смесь при 300—320 °С поступает в реактор 7, в который специальным шламовым насосом 17 подается 20—25%-ная суспензия катализатора в гидрогенизате или в смеси гидрогенизата и эфира. Концентрация катализатора в реакционной зоне зависит от качества сырья и степени его очистки и увеличивается по мере утяжеления сырья и возрастания количества примесей в нем.

В реакторе протекает основная реакция превращения сложных эфиров в спирты:



Основной реакцией сопутствуют многочисленные побочные и вторичные реакции, в частности крайне нежелательные реакции образования углеводородов, соответствующих по числу углеродных атомов высшим жирным спиртам, а также бутиловому и метиловому спиртам. Высокомолекулярные углеводороды загрязняют получаемые спирты, а газообразные углеводороды (метан, бутан) переходят в качестве примесей в циркулирующий водород. Степень превращения сырья достигает 95—99%. Для нормального протекания процесса и поддержания катализатора во взвешенном состоянии требуется 10—15-кратный избыток водорода. Реакционная смесь, состоящая из жирных спиртов, непрореагировавших эфиров,

избыточного водорода, катализатора и метилового (или бутилового) спирта, поступает в горячий сепаратор 2, где происходит разделение жидкой и газовой фаз.

Жидкая фаза (жирные спирты, метиловый или бутиловый спирт, катализатор) и растворенный в ней водород после охлаждения поступают в центрифуги 18 (на рис. показана одна), где отделяется примерно 85% катализатора. Шлам из центрифуг, состоящий из 25% (масс.) катализатора и 75% (масс.) высокомолекулярных спиртов, подается в емкость 24 для приготовления катализаторной пасты и, таким образом, возвращается в процесс. Жирные спирты поступают

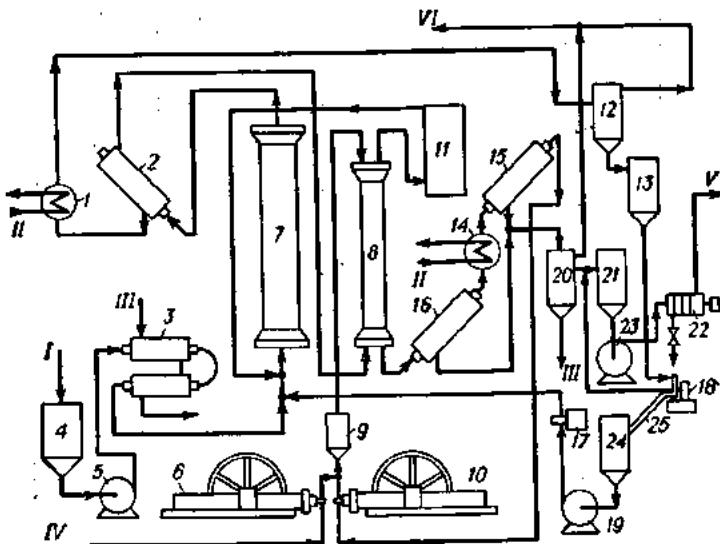


Рис. 1.8. Схема процесса гидрогенизации сложных эфиров на супспендионном медно-хромовом катализаторе:

1, 14 — холодильники; 2, 12, 15, 16 — сепараторы; 3 — подогреватель; 4 — сборник эфиров; 5, 17, 19, 20 — насосы; 6, 10 — компрессоры для водорода; 7 — реактор; 8 — теплообменник; 9 — сборник водорода; 11 — трубчатая печь; 13 — промежуточная емкость; 18 — центрифуга; 20 — отстойник; 21 — емкость для сырых спиртов; 22 — фильтр-пресс; 24 — емкость; 25 — шнек для катализатора; I — эфир; II — вода; III — пар; IV — водород; V — спирты; VI — водород в атмосферу.

затем на фильтр-пресс 22 для отделения оставшихся 15% катализатора. Осветленные спирты направляются на разделение, а твердая фаза (отработанный катализатор) идет в отвал.

Газовая фаза из горячего сепаратора 2 охлаждается в теплообменнике 8 за счет теплообмена с циркуляционным водородом, направляемым в реактор, а затем в водяном холодильнике 14. Конденсируемые при этом метиловый (или бутиловый) спирт, вода и легокипящие спирты отделяются в холодных сепараторах 15 и 16 и присоединяются к основной массе спиртов. Водород из холодных сепараторов возвращается в процесс.

Процесс гидрогенизации на супспендионном катализаторе имеет известные технологические достоинства, к которым в первую очередь относится непрерывность работы реактора при сменно-циклических процессах подготовки сырьевой смеси и отделения катализатора от гидрогенизата. Несомненным преимуществом является также возможность компенсировать (в определенных пределах) ухудшение качества сырья путем повышения концентрации катализатора в реакционной зоне или добавки большого количества свежего катализатора.

Наиболее существенные недостатки процесса — сложность оборудования для приготовления супспензии и отделения катализатора, эрозия аппаратуры и относительно большой расход катализатора (10—20 кг на 1 т высших жирных

спиртов). На 1 т спиртов расходуется около 1,3 т жирных кислот и 0,2—0,3 т метилового спирта.

Прямое гидрирование монокарбоновых кислот C_{10} — C_{18} . При сравнении технологических схем процессов этерификации (рис. 1.7) и гидрогенизации (рис. 1.8) становится очевидным, что они примерно равнозначны по числу технологических операций и аппаратуры. Вполне естественно, что неоднократно возникал вопрос об упрощении технологической схемы путем непосредственной катализитической гидрогенизации жирных кислот, что позволило бы исключить стадию этерификации.

В 1956 г. в СССР разработан процесс прямой гидрогенизации синтетических жирных кислот C_{10} — C_{18} на стационарном медно-хромовом катализаторе.

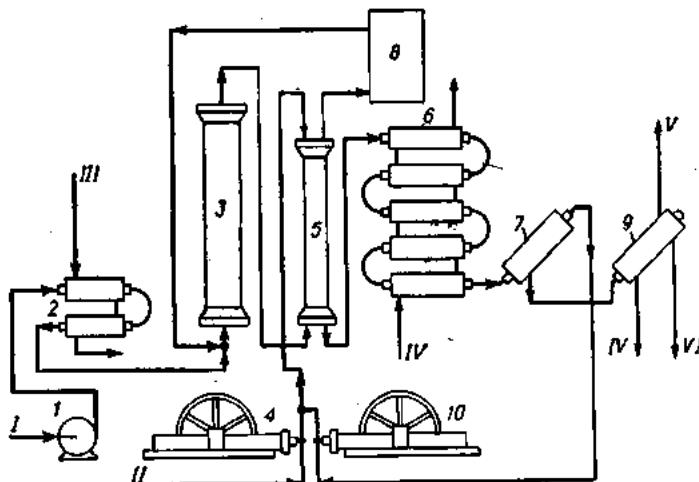


Рис. 1.9. Схема процесса прямой гидрогенизации жирных кислот:

I — сырьевой насос; 2 — подогреватель; 3 — реактор; 4, 10 — компрессоры для водорода; 5 — теплообменник; 6 — холодильник; 7, 9 — сепараторы; 8 — трубчатая печь; I — кислоты C_{10} — C_{18} ; II — водород; III — пар; IV — вода; V — газ; VI — сырье спирты.

Основные условия и показатели прямой гидрогенизации могут быть охарактеризованы результатом типичного пробега: температура — 230—240 °C, давление — 30 МПа; объемная скорость подачи сырья — 0,13 ч⁻¹; мольное соотношение водород/сырье = 200 : 1. Гидрогенизат имел кислотное число 1,4 мг КОН/г и число омыления 8,9 мг КОН/г. Средняя степень превращения кислот за пробег составляла 96,6%. Средний состав гидрогенизата (% (масс)) I: спиртов — 84; свободных кислот — 0,5; сложных эфиров — 3,6; углеводородов — 4,8; воды — 7,1. В конце пробега температура поднималась до 260—280 °C.

Технологическая схема прямой гидрогенизации синтетических жирных кислот C_{10} — C_{18} на стационарном медно-хромовом катализаторе приведена на рис. 1.9. Сырье под давлением 32 МПа подается в паровой подогреватель 2, где нагревается до 80—120 °C, и затем смешивается со свежим и циркулирующим водородом, нагретым в теплообменнике 5 до 200 °C и в трубчатой печи 8 до 300 °C. Смесь сырья с водородом при температуре 240—270 °C поступает в нижнюю часть реактора гидрогенизации 3.

Реакция гидрогенизации идет с выделением небольшого количества теплоты (376 кДж на 1 кг жидкого сырья). Температуру перед реактором регулируют, добавляя к циркулирующему газу холодный свежий газ. Продукты реакции (сырые спирты) вместе с циркулирующим газом выходят из реактора 3 с температурой примерно на 10 °C выше, чем на входе, и направляются в теплообменник 5, в котором отдают теплоту циркулирующему водороду и охлаждаются до 120 °C. Дальнейшее охлаждение до 40 °C происходит в водяном холодильнике 6.

Охлажденная смесь при 28 МПа поступает в сепаратор высокого давления 7. Из него выходит гидрогенизат с растворенными газами, который после дросселирования поступает в сепаратор низкого давления 9 для отделения газов от сырых спиртов. Циркулирующий газ из сепаратора 7 дожимается циркуляционным компрессором 4 и возвращается в блок гидрогенизации.

Технологические схемы других промышленных процессов переработки кислот, эфиров и триглицеридов на стационарных катализаторах (медно-хромовых, цинко-хромовых, медно-цинковых) аналогичны рассмотренной. В промышленных процессах гидрогенизации выход спиртов значительно ниже теоретического, а продукт содержит примеси исходных и побочных веществ. Кроме того, уже в исходном сырье, особенно в синтетических жирных кислотах, имеются

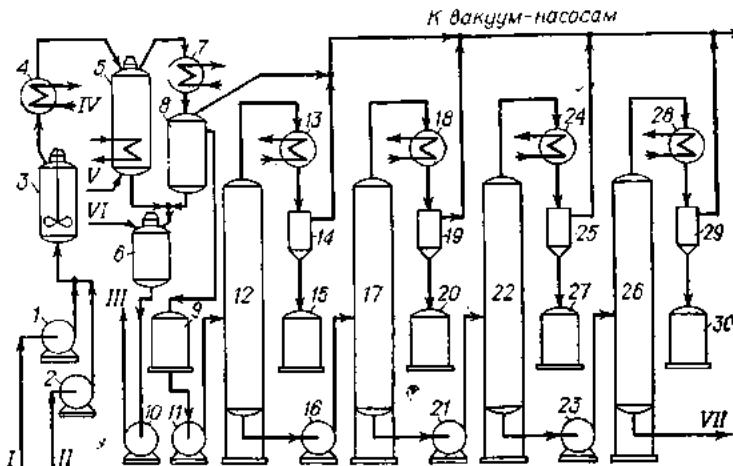


Рис. 1.10. Схема процесса омыления и ректификации гидрогенизата:

1, 2, 10, 11, 16, 21, 23 — насосы; 3 — нейтрализатор-омылитель; 4 — подогреватель; 5 — куб-испаритель; 6 — емкость для мыла; 7 — конденсатор; 8 — сепаратор; 9 — емкость для сырых спиртов; 12 — отпарная колонна; 13, 18, 24, 28 — конденсаторы; 14, 19, 25, 29 — сборники; 15 — емкость для водеи и водорасторимых продуктов; 17 — колонна для отбора спиртов C_7-C_9 ; 20 — емкость для спиртов C_7-C_9 ; 22 — колонна для отбора спиртов $C_{10}-C_{14}$; 26 — колонна для отбора спиртов $C_{17}-C_{20}$; 27 — емкость для спиртов $C_{14}-C_{16}$; 30 — емкость для спиртов $C_{14}-C_{16}$. I — гидрогенизат; II — щелочь; III — раствор мыла; IV — ВОТ; V — пар; VI — вода; VII — кубовый остаток.

различные примеси, в том числе и углеводороды. Гидрогенизат может содержать до 1–2% (масс.) свободных кислот, 3–8% (масс.) сложных эфиров и 3–6% (масс.) углеводородов. В большинстве случаев после ректификации гидрогенизата, например на фракции C_7-C_9 , $C_{10}-C_{14}$ и $C_{17}-C_{20}$, спирты с небольшим количеством указанных примесей пригодны для переработки в пластификаторы и поверхностно-активные вещества.

Технологическая схема разделения сырых спиртов, полученных прямой гидрогенизацией кислот, представлена на рис. 1.10. Схема включает нейтрализацию свободных кислот и омыление сложных эфиров. Сырые спирты (гидрогенизат) и 20–40%-ная щелочь непрерывно подаются в аппарат 3 с мешалкой для нейтрализации кислот и омыления эфиров при 90–100 °С. Омыленный продукт через подогреватель 4, обогреваемый высокотемпературным органическим теплоносителем (ВОТ), поступает в один из двух вакуумных кубов-испарителей 5 периодического действия. Из верхней части кубов 5 при 300 °С и остаточном давлении 666,5–1333 Па (5–10 мм рт. ст.) отбирают пары воды и широкой фракции спиртов. Кубовый остаток (расплавленные соли жирных кислот) отводится в сборник 6. После заполнения сборника на $1/3-1/2$ объема начинается подача горячей воды для растворения мыла. Раствор мыла откачивается, и операция повторяется.

Пары из верхней части куба 5 через конденсатор 7 направляются в сепаратор 8, из которого отстоявшиеся спирты переходят в емкость 9, а вода с примесью жирных спиртов подается на растворение мыла. Широкая фракция спиртов направляется в отпарную колонну 12, где при 90—130 °С и остаточном давлении 800—933 Па (60—70 мм рт. ст.) отделяются остатки воды.

Широкая фракция спиртов из нижней части колонны 12 подается в трехколонный ректификационный блок. Из верхней части колонны 17 (10 теоретических тарелок) при 150 °С и остаточном давлении 13,33 кПа (100 мм рт. ст.) отбираются спирты C_2-C_9 ; из верхней части колонны 22 (5 теоретических тарелок) при 140 °С и остаточном давлении 666,5—1333 Па (5—10 мм рт. ст.) отбираются спирты $C_{10}-C_{16}$; в колонне 26 однократного испарения при 190 °С и остаточном давлении 666,5—1333 Па (5—10 мм рт. ст.) сверху отбирают спирты $C_{17}-C_{26}$, а снизу выводится кубовый остаток.

По аналогичной схеме осуществляется также разделение спиртов, получаемых омылением кашалотового жира.

Описанная схема пригодна для получения технических спиртов, практически не содержащих никаких примесей кроме углеводородов, выкипающих в том же интервале, что и спирты. Часть углеводородов отгоняется вместе с водой и низшими спиртами (до C_8). Содержание углеводородов в товарных продуктах, особенно во фракциях $C_{10}-C_{16}$ и $C_{17}-C_{26}$, меньше, чем в гидрогенизате.

В большинстве случаев применения спиртов примесь углеводородов допустима. Однако иногда, например в производстве пластификаторов, требуются спирты с минимальным содержанием углеводородов. Для очистки спиртов от углеводородов применяется азеотропная ректификация с низшими спиртами, а также экстракция этиленгликолем, диэтиленгликолем и другими полярными растворителями. Смесь спиртов, если это требуется, можно разделять кристаллизацией в селективных растворителях на предельные и непредельные.

Характеристики спиртов, получаемых гидрогенизацией различного сырья на разных катализаторах, сопоставлены в табл. 1.9. Состав технических спиртов определяется в основном составом исходных кислот и пределами отбора тех или иных фракций гидрогенизата. При одном и том же сырье, несмотря на технологические различия в процессах, товарные спирты имеют очень близкие характеристики. В отличие от спиртов, получаемых гидрогенизацией природных триглицеридов или эфиров природных жирных кислот, спирты синтетических жирных кислот содержат примеси кетонов, кетоспиртов и гликолей.

Гидрирование адипиновой и янтарной кислот и малеинового ангидрида. Гидрирование дикарбоновых кислот (ДКК) в соответствующие гликоли протекает со значительно большими трудностями по сравнению с монокарбоновыми кислотами. Поэтому прямое гидрирование кислот в промышленности не реализовано. На практике освоен процесс гидрирования диефиров ДКК. Так, например, технологический процесс производства 1,6-гександиола состоит из следующих стадий:

- 1) получение дигидрил адипината — этерификация адипиновой кислоты бутиловым спиртом, нейтрализация эфира-сырца, отгонка бутилового спирта и разгонка эфира;
- 2) гидрирование дигидрил адипината;
- 3) фракционирование гидрогенизата — отгонка бутилового спирта, отгонка промежуточной фракции, отгонка гександиола.

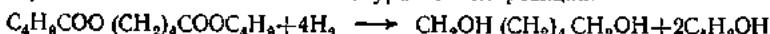
Этерификация адипиновой кислоты бутиловым спиртом происходит в автоклаве периодического действия. В качестве катализатора применяется азотная кислота (2% по массе в расчете на адипиновую кислоту). Температура этерификации — 130 °С. Отгоняющийся азеотроп бутилового спирта конденсируется и разделяется на водный и спиртовый слои. Последний непрерывно возвращается на этерификацию. По окончании выделения воды отбирается проба. При достижении кислотного числа, равного 10, этерификация считается законченной.

От эфира-сырца отгоняется избыточный бутиловый спирт. Нейтрализация эфиров осуществляется расчетным по кислотному числу количеством 10%-ного NaOH с 25% избытком. Перемешивание проводится в течение 1 ч. Кислотное число эфира после нейтрализации не должно превышать 0,15. Если кислотное число выше указанного, нейтрализация продолжается с добавлением дополнительного количества NaOH при перемешивании. Эфир промывается водой при

Таблица 1.9

Характеристики спорта, полученных каталитической гидрогенацией различного сырья

50 °C в количестве 40—50% от массы эфира. Отмыкается производится несколько раз до нейтральной реакции. Отгонка остатков воды из бутилового спирта осуществляется при 30—75 °C и остаточном давлении 5,3—6,0 кПа (40—45 мм рт. ст.). После отгонки остатков бутилового спирта отбирается промежуточная фракция при температуре ~150 °C и остаточном давлении 800 Па (6 мм рт. ст.), а затем при температуре 155—170 °C, и остаточном давлении 1330 Па (10 мм рт. ст.) — основная фракция. Готовый продукт — дигидрилаптинат имеет кислотное число 0,1—0,2, число омыления 425—437 и содержит до 0,17% (масс.) азота. Гидрирование осуществляется в соответствии с уравнением реакции:



Используется стационарный медно-хромо-бариевый катализатор. Температура процесса — 250—260 °C, давление — 30 МПа, объемная скорость подачи сырья — 0,1 ч⁻¹. Кислотное число гидрогенизата равно 10—25; таким образом, глубина гидрирования составляет 94—98%.

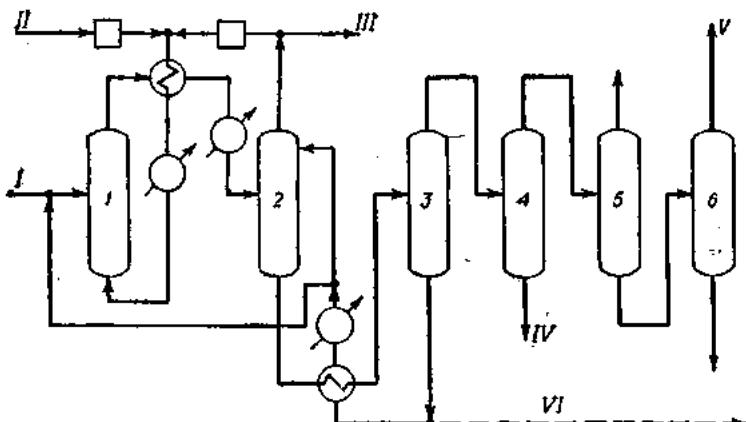


Рис. 1.11. Схема производства тетрагидрофурана и γ-бутиrolактона:

I — реагент; 2 — скруббер γ-бутиrolактона; 3 — колонна дистилляции γ-бутиrolактона; 4 — колонна водной промывки; 5 — колонна отбора тетрагидрофурана; 6 — колонна окончательной очистки тетрагидрофурана;
 I — малеиновый ангидрид; II — водород; III — отходящий газ; IV — сточная вода;
 V — тетрагидрофуран; VI — γ-бутиrolактон.

Гидрогенизат подвергается фракционированию. В куб добавляется кальцинированная сода. Выход гександиола на гидрогенизат — около 38—39% и 4—5% продуктов осмоления. Аналогично гидрируются и другие дикарбоновые кислоты, в частности смесь янтарной и глутаровой кислот, получаемая как отход производства адипиновой кислоты путем окисления циклогексана.

При гидрировании янтарной кислоты наряду с бутандиолом образуются побочные продукты — γ-бутиrolактон, тетрагидрофуран, масляная кислота и бутиловый спирт.

γ-Бутиrolактон и тетрагидрофуран являются основными продуктами при гидрировании малеинового ангидрида. Схема процесса гидрирования малеинового ангидрида фирмы Mitsubishi Petrochemical приведена на рис. 1.11.

Малеиновый ангидрид, рециркулирующий γ-бутиrolактон и водород поступают в реактор при умеренном давлении водорода. Процесс гидрирования осуществляется в жидкой фазе при использовании никельсодержащего катализатора. Поток из реактора направляется в скруббер γ-бутиrolактона, где происходит разделение жидких и газообразных продуктов. Выделенный газ промывается γ-бутиrolактоном для отбора тетрагидрофурана и возвращается в реактор. Жидкий продукт после сброса давления подается в секцию дистилляции, состоящую из четырех колонн. Товарный γ-бутиrolактон отбирается из куба первой колонны, если в этом есть необходимость, или возвращается в реакционные

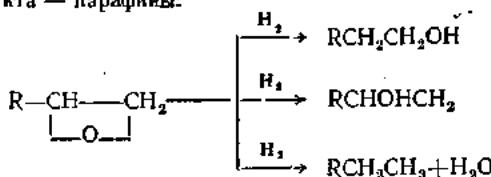
секция. Продукт из верха первой колонны подвергается последовательной перегонке для получения в качестве погона четвертой колонны очищенного товарного тетрагидрофурана.

В процессе многоступенчатой перегонки удаляется вода и небольшое количество побочных продуктов. Чистота товарного продукта выше 99,96%.

Основные расходные показатели установки производительностью 5 тыс. т/год приведены ниже:

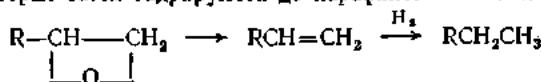
Малеиновый ангидрид, тыс. т	8
Водород, млн. м ³ /год	11,7
Пар, т/ч	200
Электроэнергия, кВт·ч	320

Гидрирование алифатических α -окисей олефинов. При гидрировании α -окисей олефинов получаются первичные и вторичные спирты, а в качестве основного побочного продукта — парафины:



Соотношение первичных и вторичных спиртов зависит от природы металла катализатора, носителя, строения окисей и условий проведения процесса. При нанесении никеля на сильнокислые носители (алюмосиликат, цеолит НУ, Н-форму морденита) в гидрогенизате содержится 80—90% спиртов, из них 96—98% первичных. При нанесении никеля на окись алюминия, окись хрома, кизельгур (менее кислые вещества) доля первичных спиртов уменьшается до 83—92%.

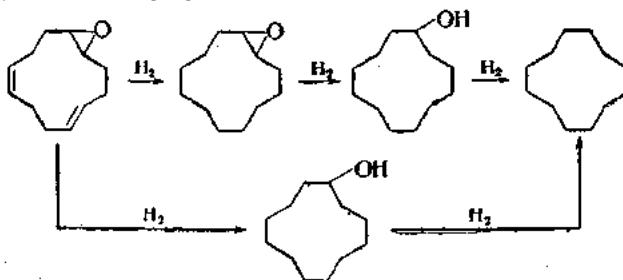
Гидрирование алькенов в спирты проходит через промежуточное образование карбонильных соединений — альдегидов или кетонов. Углеводороды образуются не в результате последовательной реакции гидрирования спиртов, а вследствие элиминирования кислорода оксиранового кольца с образованием альфинов, которые затем гидрируются до парафинов по схеме:



Помимо никелево-цеолитных катализаторов α -окиси олефинов успешно гидрируются на медных катализаторах при 130 °C в давлении 10 МПа.

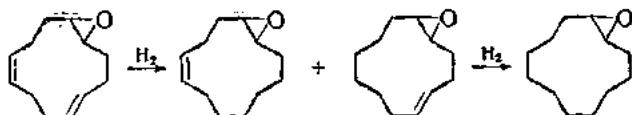
Гидрирование полифункциональных кислородсодержащих соединений

Гидрирование циклических непредельных окисей. При эпоксидировании полиолефинов циклического строения, как правило, эпоксицируется только одна двойная связь и образуются непредельные циклические окиси. Так, при эпоксидировании циклододекатриена-1,5,9 образуется 1,2-эпоксициклогексадека-5,9-ен. При гидрирования это соединение претерпевает ряд последовательных и параллельных превращений:



На катализаторах платиновой группы (Pd, Ru, Rh, Pt) в мягких условиях (100—170 °C, 10 МПа) избирательно гидрируются двойные связи в цикле с получением эпоксициклогодекана.

Гидрирование 1,2-эпоксициклогодекадиена происходит ступенчато с промежуточным образованием 1,2-эпоксициклогодецена:

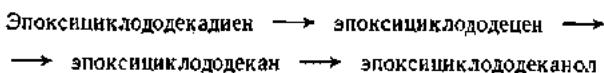


При низкой температуре в продукте гидрирования содержится 68% (масс.) эпоксициклогодекадиена и 17% (масс.) эпоксициклогодекана.

При высокой температуре характер гидрирования на металлах платиновой группы меняется. В продуктах реакции появляется циклододеканол и циклодеканон. При температуре 250 °C на палладиевом катализаторе получено 33% (масс.) циклододеканола, 49% (масс.) циклододеканона и 17% (масс.) циклодекана.

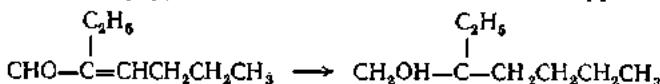
На никелевых катализаторах селективно протекает гидрирование как непредельных связей, так и оксиранового кольца.

На никель-хромовом катализаторе при 115—140 °C и давлении 5—10 МПа получается до 92—95% (масс.) циклододеканола. Процесс также идет ступенчато



однако гидрирование оксиранового кольца проходит в более мягких условиях. Спирт начинает появляться в гидрогенизате, когда еще не полностью прогидрировался исходный 1,2-эпоксициклогодекадиен.

Гидрирование 2- этилгексенала. 2-Этилгексеналь получается конденсацией двух молекул α -масличного альдегида. Продукт гидрирования 2-этаногексенала — 2-этаногексанол является полупродуктом для синтеза пластиковиков, поэтому в качестве его предъявляются очень жесткие требования. Гидрирование осуществляется в две ступени. На первой ступени, проводимой при давлении, близком к атмосферному, гидрируется и двойная связь и альдегидная группа:

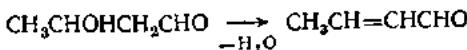


Используются различные катализаторы на основе меди (медь на кизельгуре, медь на диатомите, медно-хромовый). Температура гидрирования — 150—160 °C, объемная скорость подачи сырья — 0,2—0,25 ч⁻¹, мольное соотношение водород/сырец = (10+25) : 1. Регулирование соотношения водород/сырец достигается подачей водорода через обогреваемый сборник, в котором находится 2-этаногексеналь. Изменением температуры от 60 до 80 °C добиваются требуемого испарения сырья, и в реактор поступает гомогенная смесь альдегида и водорода. Степень превращения достигает 98—99% (из них 97% приходится на 2-этаногексанол). Основным побочным продуктом является 2-этаногексенол, в гидрогенизате присутствует также не вступивший в реакцию альдегид и 2-этаногексеналь.

Вторая ступень предназначена для полного закрытия непредельных связей и исчерпывающего гидрирования альдегидных групп. Гидрирование проводится в гомогенной жидкой фазе при давлении 2,5 МПа и температуре 120—140 °C. Мольное соотношение водород/сырец = 2 : 10. Получаемый продукт должен иметь бромное число не выше 0,02—0,05.

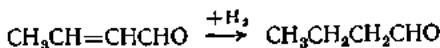
Схема гидрирования 2-этаногексенала по методу японской фирмы Kiove Chacko Kogio приведена на рис. 1.12. Процесс осуществляется при 140—150 °C в реакторах с неподвижным слоем катализатора в газовой фазе на медьсодержащем катализаторе. Выходящий из реактора продукт, содержащий непредельные альдегиды, повторно гидрируется в жидкой фазе при давлении водорода 6 МПа.

Гидрирование кротонового альдегида. Кротоновый альдегид, который получается дегидратацией ацетальдоля

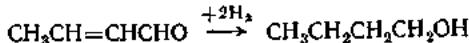


может подвергаться гидрированию по двум направлениям:

1) селективное гидрирование двойной связи



2) гидрирование по обеим функциональным группам с получением бутылового спирта



Селективное гидрирование можно осуществить в жидкой фазе, используя никелевые катализаторы (никель Ренея, никель на пемзе и сuspензии никеля), а также в паровой фазе при 80—100 °C с никель-хромовым катализатором или

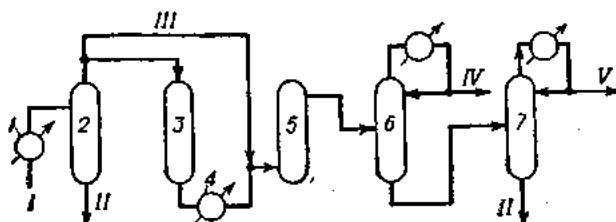


Рис. 1.12. Схема процесса гидрирования 2-этилгексеналя:

I — подогреватель; 2 — испаритель; 3 — реактор гидрирования; 4 — конденсатор; 5 — реактор дегидрирования; 6 — колонна отгонки легких продуктов; 7 — колонна выделения 2-этилгексанола;
I — 2-этилгексеналь; II — кубовый остаток; III — водород; IV — легкие продукты; V — 2-этилгексанол.

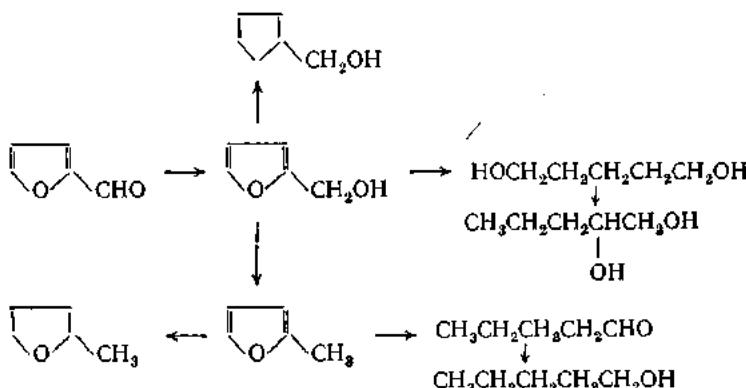
при 230—250 °C, применяя катализатор карбонат меди. Значительно чаще проводят исчерпывающее гидрирование кротонового альдегида. Существуют разновидности процесса в жидкой и паровой фазе. Наиболее часто используют медные катализаторы (меди на силикагеле или диатомите, магнезите и пемзе). При применении этих катализаторов гидрирование проводится при давлении, близком к атмосферному, и температуре 200—240 °C. В качестве побочных продуктов образуются масляный альдегид, продукты уплотнения и непредельные соединения. Поэтому применяется двухступенчатое гидрирование примерно при таких же условиях на никелевом катализаторе. Менее распространён процесс гидрирования, использующий никель-médный катализатор, при 100—130 °C и давлении 30 МПа.

В любом случае выход продукта и его качество очень высоки, так как селективность каждой из ступеней достигает 95—98%.

Гидрирование ацетальдоля. При гидрировании ацетальдоля с целью получения 1,3-бутандиола следует использовать сырье с максимальной концентрацией ацетальдоля. Поэтому перед гидрированием сырой ацетальдоль, содержащий 53% (масс.) ацетальдегида и 47% (масс.) альдоля, но фактически около 70% (масс.) длюксана, быстро перегоняют при атмосферном давлении, чтобы разрушить длюксан и удалить ацетальдегид. Нижний продукт колонны, так называемый «чистый» альдоль, содержит [в % (масс.)]: альдоля — 73; ацетальдегида — 4—5; кротонового альдегида и высокомолекулярных продуктов окисления — 4; воды — 18. Этот продукт гидрируют в жидкой фазе при давлении 30 МПа и температуре 50—150 °C, применяя промотированый медно-хромовый катализатор. Для снятия теплоты реакции используется большая циркуляция водорода

(альдоль и водород подаются противотоком). Полученный продукт содержит примеси этилового и *н*-бутилового спиртов, которые удаляются путем ректификации.

Гидрирование фурфурова. Фурфурол — наиболее доступное соединение фуранового ряда. Сырьем для его производства служат отходы сельского хозяйства, лесной и целлюлозно-бумажной промышленности. Каталитическим гидрированием фурфурова можно получать ряд ценных продуктов:



Практическое значение имеют процессы получения фурфурилового спирта, 2-метилфурана, 2-метилтетрагидрофурана и тетрагидрофурилового спирта.

Для гидрирования фурфурова разработан ряд процессов, основные показатели которых приведены в табл. 1.10.

Таблица 1.10
Показатели процессов гидрирования фурфурова

Показатели	Процессы					
	«Хилард» (США)	СССР	«Наки-Пет» (ВНР)	«Квакер-Окс» (США)	«Шри-Рам» (Индия)	ПНР
Давление, МПа	0,2—4,2	30	25	0,1—0,2	0,1	0,1—1,0
Температура, °С	80—130	60—100	170—320	170	140	140—220
Нагрузка, кг/(л·ч)	0,04	0,02	2—5	—	0,2—0,4	0,2—0,6
Катализатор	Ni Ренея	Cu—Cr окис- ный	Cu—Cr окис- ный	Ni окис- ный	Cu— Cr (Co) окис- ный	Cu—Cr
Фаза	Жидкая	Жидкая	Жидкая	Газовая	Газовая	Газовая
Степень превращения, %	90—92	90	97	—	95	98—100
Содержание спирта, % (масс.)	—	85—92	96—97	60	90	90—92

Процесс «Наки-Пет» осуществляется пропусканием водорода через суспензию катализатора. Для получения 2-метилфурана применяется гидрирование в паровой фазе при 210—250 °С в присутствии меди Ренея. В процессе «Шри-Рам» окисный катализатор CuO на пемзе регенерируют пропусканием воздуха и активируют водородом при 200° С через 40—45 ч.

Полный процесс осуществляется в стационарном слое промотированного катализатора. Введение промотора позволяет увеличить селективность и время работы катализатора. В этом процессе можно регулировать соотношение образующегося спирта и 2-метилфурана.

2-Метилтетрагидрофуран наиболее эффективно получается в результате проведения процесса «Квакер-Олс», в котором образование нежелательных побочных продуктов подавляется введением азотистых оснований. Высокий выход насыщенных соединений обеспечивается применением никелевых катализаторов.

Гидрирование жиров. Жиры животного и растительного происхождения состоят в основном из триглицеридов предельных и непредельных карбоновых кислот. В некоторых жирах встречаются эфиры высокомолекулярных жирных кислот и высокомолекулярных спиртов алифатического ряда. В качестве примесей могут быть соединения фосфора, азота и серы.

Предельные жирные кислоты, входящие в состав жиров, четные. В небольших количествах встречаются масляная, капроновая и капроловая кислоты.

В заметных количествах присутствуют лауриновая и миристиновая кислоты, основу же жиров составляют пальмитиновая и стеариновая кислоты.

Непредельные кислоты в составе триглицерида содержатся в большем количестве, чем насыщенные кислоты. Они представлены пальмитиновой и олеиновой кислотами. Встречаются также полиолеиновые кислоты, из них в наибольших количествах — линолевая (цис-9, 10- и цис-12, 13-октадекадиеновая) и линоленовая (9, 12, 15-октадекатриеновая) кислоты.

Гидрирование позволяет получить из жидких жиров твердые жиры с заданной температурой плавления. В промышленности используются главным образом никелевые и медно-никелевые катализаторы при температуре 180—240 °С. Гидрирование проводят при давлении, близком к атмосферному, низком

Таблица 1.11
Характеристики гидрированных масел

Образец масла	Иодное число	Родиновое число	Содержание в масле глицеридов кислот, % (масс.)				
			липолиновой	линовой *	олеиновой **	насыщенных по Бертрату	
Х л о п к о в о е							
Исходное	104,0	64,4	—	48,4	—	23,4	0,8
1	87,5	63,0	—	29,2	—	42,9	6,1
2	73,6	62,1	—	13,9	—	57,6	11,3
3	64,1	60,9	—	3,6	—	67,4	16,8
4	59,7	58,8	—	0,7	—	68,0	21,0
5	55,2	55,2	—	—	—	64,2	22,7
6	49,9	50,4	—	—	—	58,0	21,1
7	42,7	42,4	—	—	—	49,5	19,0
8	34,7	34,5	—	—	—	40,3	15,8
Л ѿ н я н о е							
Исходное	162,9	118,8	35,3	15,6	11,1	28,4	2,6
1	143,6	112,5	22,7	13,2	16,8	37,5	5,9
2	124,4	106,7	9,9	8,4	25,6	46,1	12,1
3	104,5	97,6	0,9	4,8	25,5	57,7	18,5
4	85,7	85,9	0,2	0	16,7	65,4	27,3
5	66,0	65,1	0,1	0	7,6	61,3	29,0
6	41,1	46,9	0	0	2,8	49,1	22,5
7	29,3	26,9	0	0	0,5	33,1	10,7

* Первый столбец цифр — содержание глицерида *n*-линовой кислоты, второй — содержание глицерида изолинолевой кислоты.

** Первый столбец цифр — общее содержание глицеридов олеиновой кислоты, второй — содержание глицерида мозоолеиновой кислоты.

(0,3—0,5 МПа) и среднем (2,0—2,5 МПа) давлениях. При действии водорода на глициериды жиров происходит насыщение двойных связей ненасыщенных жирных кислот. Из данных табл. 1.11 следует, что в первую очередь гидрируются наиболее ненасыщенные жирные кислоты, при увеличении интенсивности подачи водорода к поверхности катализатора за счет интенсивного перемешивания или увеличения давления селективность несколько снижается.

В среднем соотношение скоростей гидрирования линоленовой, олеиновой и линоловой кислот равно 70 : 30 : 1.

Гидрирование жиров в промышленности проводится в периодически действующих автоклавах и непрерывнодействующих системах. Непрерывный метод гидрирования может применяться только при наличии трех и более последовательно работающих аппаратов. Основная масса водорода (50%) подается в первый по ходу автоклав, во второй — 30% и в третий — 20%. Соответственно с этим основная доля превращения происходит в первом по ходу автоклаве. осуществляется постепенный подъем температуры по ходу сырья:

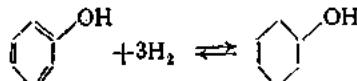
Автоклавы	Температура при гидрировании светлых масел, °C	Температура при гидрировании рапсового масла, и китового жира, °C
1	190—200	210—220
2	210—220	220—225
3	215—225	225—230

Отделение катализатора производится периодическим отстаиванием и фильтрованием на фильтр-прессах. Опытно-промышленную проверку проходит гидрирование на стационарном катализаторе с использованием палладиевых катализаторов.

Гидрирование ароматических кислородсодержащих соединений

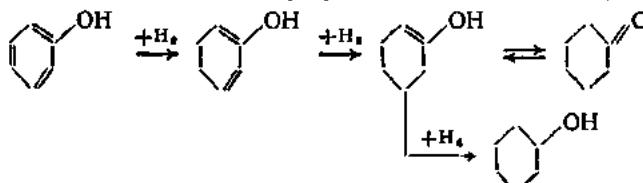
Гидрирование ароматических кислородсодержащих соединений (альдегидов, кетонов, спиртов, карбоновых кислот и т. д.) может протекать в двух основных направлениях — превращение ароматического кольца в нафтеновое и восстановление кислородной группы. По сравнению с гидрированием алифатических соединений имеется ряд особенностей.

Гидрирование фенолов. Фенол можно гидрировать, используя ряд катализаторов, среди которых наиболее широко представлены никелевые. При умеренных температурах (до 150 °C) и небольших давлениях (0,5—1 МПа) получается циклогексанол



т. е. возможный промежуточный продукт для синтеза циклогексанона и адипиновой кислоты.

При гидрировании фенола в циклогексанол основным побочным продуктом является циклогексанон, выход которого увеличивается при повышении температуры и снижении давления. Образование циклогексанона происходит как за счет дегидратации циклогексанола, так и, вероятно, главным образом из фенольной формы циклогексанона, изомеризующейся в кетонную форму



Другие побочные продукты — циклогексен (за счет дегидратации циклогексанола), циклогексан, метан. Аналогично гидрируются и гомологи фенола.

Возможно гидрирование фенолов в ароматические углеводороды с удалением кислорода, что имеет важное значение при переработке сланцев и каменноугольных смол, которые содержат большое количество малоценных фенолов. Реакции протекают с большим трудом и требуют высокого давления (10—30 МПа) и температуры 300—500 °C, катализаторов, стойких к сернистым соединениям и неактивных по отношению к ароматическому кольцу. Эти катализаторы представлены главным образом сульфидами, например, никеля, кобальта, молибдена и вольфрама в различных сочетаниях.

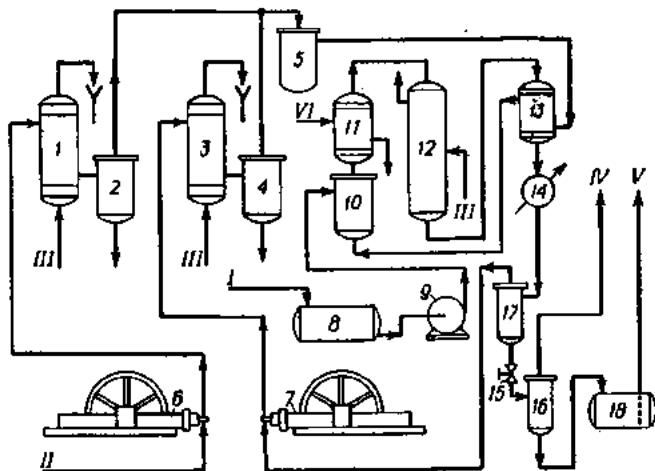


Рис. 1.13. Схема производства циклогексанола гидрированием фенола:

1, 3, 14 — холодильники; 2, 4 — маслоотделители; 5 — ресивер; 6, 7 — компрессоры; 8, 18 — емкости; 9 — насос; 10 — испаритель-сатуратор; 11 — перегреватель; 12 — реактор; 13 — теплообменник; 15 — редукционный клапан; 16, 17 — сепараторы; I — фенол; II — водород; III — вода; IV — топливный газ; V — циклогексанол-сырец; VI — пар.

Технологическая схема гидрирования фенола в циклогексанол представлена на рис. 1.13. Гидрирование проводится в трубчатом реакторе с никелевым катализатором на носителе (Al_2O_3 или Cr_2O_3) при 140—150 °C и 1—2 МПа. Эта реакция, при которой в качестве побочных продуктов образуются циклогексан, циклогексанон, циклогексен и метан, упомянута выше.

Свежий водород, очищенный от механических примесей и катализаторных ядов, сжимают компрессором 6 до 1—2 МПа и после охлаждения в холодильнике 1 отделяют от масла в маслоотделителе 2. Рециркулирующий водород, давление которого снижается в результате преодоления сопротивлений в трубопроводах и аппаратуре, дожимают до рабочего давления циркуляционным компрессором 7, охлаждают в холодильнике 3 и отделяют от масла в маслоотделителе 4. После этого свежий и рециркулирующий водород смешивается в ресивере 5, подогревается в теплообменнике 13 за счет теплоты реакционной смеси, выходящей из реактора, и поступает через барботер в испаритель-сатуратор 10. Фенол из емкости 8 насосом высокого давления 9 тоже подается в испаритель-сатуратор 10. Во избежание кристаллизации фенола емкость 8 и трубопроводы, по которым транспортируется фенол, обогреваются паром. Уровень фенола в испарителе 10 в температуре в нем (120—125 °C) регулируют автоматически с тем, чтобы состав парогазовой смеси был постоянным и соответствовал оптимальному избытку водорода (примерно 10-кратному по отношению к расходу на гидрирование). В верхней части испарителя имеется насадка из фарфоровых колец Рашига, служащая каплеотбойником.

Парогазовая смесь из испарителя-сатуратора проходит перегреватель 11 и затем перемещается по трубам реактора 12. Выделяющаяся теплота отводится кипящим водным конденсатом; пар давлением 0,3—0,4 МПа можно использовать для технологических нужд или конденсировать, возвращая конденсат как хладагент в межтрубное пространство конденсатора. Степень превращения фенола в реакторе составляет 85—99%.

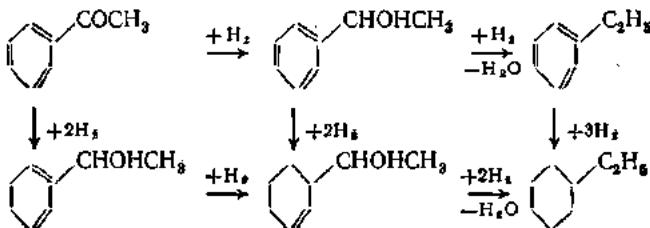
Горячие реакционные газы из контактного аппарата направляются в теплообменник 13, где их теплота используется для подогрева водорода. Затем они дополнительном охлаждаются водой в холодильнике 14, и образовавшийся конденсат отделяется от водорода в сепараторе высокого давления 17. Водород циркуляционным компрессором 7 возвращается на гидрирование. Конденсат из сепаратора 17 дросселируется до атмосферного давления в редукционном клапане 15 и в сепараторе низкого давления 16 отделяется от водорода и метана, которые направляют в линию топливного газа.

Циклогексанол-сырец, содержащий непрерванный фенол и немного циклогексанона, циклогексана, циклогексена и воды, стекает из сепаратора 16 в емкость 18, откуда ведет на ректификацию. При вакуум-ректификации вначале отгоняются три последние вещества, образующиеazeотропную смесь. Затем циклогексанол вместе с циклогексаноном отделяют от высококипящих примесей и фенола, который возвращают на гидрирование. Примесь циклогексанона в готовом продукте не имеет существенного значения, так как при дальнейшей переработке в капролактам или адипиновую кислоту циклогексанон дает те же продукты, что и циклогексанол. Выход целевого вещества превышает 96% при селективности реакции около 98%.

Гидрирование ацетофенона и метилфенилкарбинола. Ацетофенон является доступным нефтехимическим продуктом, который получают при производстве фенола и ацетона окислением кумола, при комбинированном процессе производства окиси пропилена и стирола и специально окислением этилбензола.

Наличие кислородного атома в α -положении по отношению к бензольному ядру значительно снижает прочность соединения. Различные реагенты, в том числе и водород, легко разрывают боковую цепь по связи $C=O$. Целью гидрирования ацетофенона может быть как частичное гидрирование карбонильной группы с получением ароматического спирта (метилфенилкарбинола), так и полное гидрирование карбонильной группы и бензольного ядра.

Гидрирование ацетофенона может протекать по следующей схеме:



При гидрировании на стационарном медно-хромовом катализаторе (температура — 100 °С, давление — 30 МПа, объемная скорость подачи сырья — 0,15—0,30 ч⁻¹) содержание метилфенилкарбинола в гидрогенизате составляло от 86 до 97% (масс.). Основным побочным продуктом является этилбензол. Гидрирование ароматического кольца практически не происходит. Гидрирование ацетофенона до ароматического спирта имеет важное значение при производстве стирола и окиси пропилена, где в качестве побочного продукта получается ацетофенон, который после гидрирования превращается в метилфенилкарбинол и далее перерабатывается в стирол.

Более сложной задачей является гидрирование ацетофенона в нафтеновый спирт — метилциклогексилкарбинол. Обычные гидрирующие катализаторы, никелевые и палладиевые, действуют неселективно. Так, при использовании никель-хромового катализатора выход целевого продукта не превышает 40%, а остальная часть ацетофенона гидрируется в этилбензол и этилциклогексан.

Таблица 1.12

Сравнительные данные по испытанию катализаторов гидрирования

Температура 200 °С, давление 30 МПа

Катализатор	Состав гидрогенизата, % (масс.)				Селективность, %	Максимальное содержание нафтеновых кетонов, % (масс.)
	нафтеновые углеводороды	ароматические углеводороды	нафтеновые спирты	ароматические спирты		
Ni/Al ₂ O ₃	36	31	33	—	33	—
Co/Al ₂ O ₃	1	84	6	12	7	—
Pd/Al ₂ O ₃	28	54	18	—	18	—
Pt/Al ₂ O ₃	24	—	76	—	76	15
Rh/Al ₂ O ₃	9	—	91	—	91	35
Os/Al ₂ O ₃	16	—	84	—	84	30
Ru/Al ₂ O ₃	28	—	72	—	72	13
Ir/Al ₂ O ₃	18	2	80	—	80	20

Еще худшие данные получаются при гидрировании на палладиевых катализаторах.

При гидрировании метилфенилкарбинола на этих катализаторах выход нафтенового карбинола также не превышает 40%. Поэтому нецелесообразно получать метилциклогексилкарбинол с промежуточным синтезом метилфенилкарбинола.

Для успешного гидрирования ацетофенона в метилциклогексилкарбинол необходимо иметь катализаторы, гидрирующие в первую очередь ароматическое кольцо, а затем уже карбонильную группу.

В табл. 1.12 приведены данные по гидрированию ацетофенона на металлах VIII группы. Из этих данных следует, что, используя родиевый или осмийный катализатор, можно при 200 °С и 30 МПа добиться выхода нафтенового спирта свыше 90%. Кинетические кривые гидрирования ацетофенона с использованием катализатора Rh/Al₂O₃ приведены на рис. 1.14.

Технологическая схема гидрирования на стационарном алюмогородневом катализаторе ВНИИНЕФТЕХИМ-112 приведена на рис. 1.15. Катализатор после загрузки в реактор 3 подвергается восстановлению водородом. Водород циркулирует по контуру подогреватель 2 — реактор 3 — холодильник 5 — сепаратор 6 — компрессор 8 — подогреватель 2. Восстановление катализатора проводится при температуре 200 °С и давлении 30 МПа в течение 3 ч. После окончания восстановления температура снижается до 120—140 °С и начинается подача сырья. Ацетофенон из емкости 1 совместно с водородом из компрессоров 4 и 8 поступает через подогреватель 2 в реактор 3.

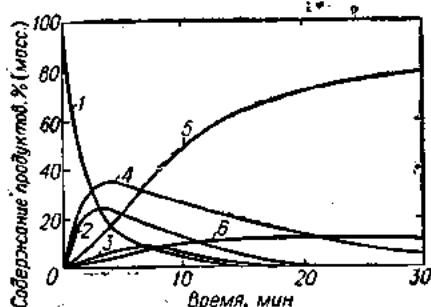
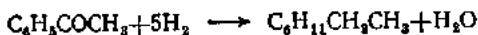
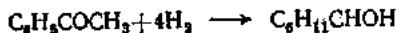


Рис. 1.14. Кинетические кривые гидрирования ацетофенона с использованием катализатора Rh/Al₂O₃ (температура 200 °С, давление 30 МПа):

1 — ацетофенон; 2 — метилфенилкарбинол; 3 — этилбензол; 4 — метилциклогексилкарбонат; 5 — метилциклогексилкарбинол; 6 — этилциклогексан.

Процесс гидрирования ацетофенона протекает с выделением теплоты:



Используется реактор полочного типа с тремя полками и промежуточным поддувом водорода между ними. При этом температура в реакторе не превышает заданной величины. Продукты реакции охлаждаются в холодильнике 5 и поступают в сепаратор высокого давления 6. Отделившийся водород компрессором 8 возвращается в реактор, а гидрогенизат поступает в сепаратор низкого давления 7,

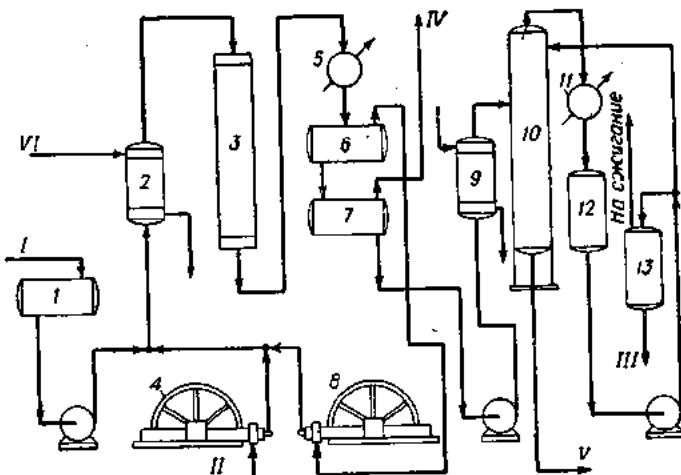
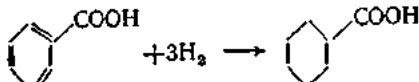


Рис. 1.15. Схема процесса гидрирования ацетофенона:

1, 12 — емкости; 2, 9 — подогреватели; 3 — реактор; 4, 8 — компрессоры; 5 — холодильник; 6, 7 — сепараторы; 10 — ректификационная колонна; 11 — холодильник-конденсатор; 13 — отстойник;
I — ацетофеон; II — водород; III — вода; IV — топливный газ; V — метилциклогексилкарбонат; VI — пар.

где выделяется растворенный водород, сбрасываемый в систему топливного газа. Жидкий продукт перекачивается через подогреватель 2 в ректификационную колонну 10. С верха колонны отбираются углеводороды (этилбензол, этилциклогексан и вода), которые, пройдя холодильник-конденсатор 11, поступают в емкость 12, откуда часть возвращается на орошение колонны, а избыток сбрасывается в отстойник 13 и используется как топливо. С низа колонны отбирается целевой продукт, содержащий свыше 95% (масс.) метилциклогексилкарбоната.

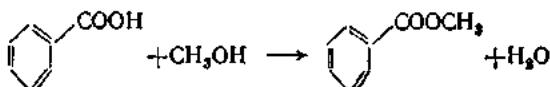
Гидрирование бензойной кислоты. Гидрирование бензойной кислоты в ядро, т. е. получение тетрагидробензойной кислоты, осуществляется в жидкой фазе при температуре 150—170°C с использованием палладиевого катализатора. Гидрирование проводится в трех последовательно соединенных реакторах:



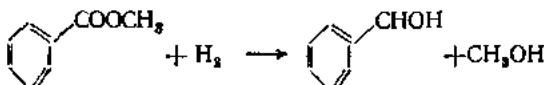
Этот процесс является стадией производства капролактама из толуола, разработанного итальянской компанией Snia-Viscosa.

Процесс получения бензилового спирта из бензойной кислоты разработан японской компанией Nipco-Mytting и состоит из двух стадий:

1) этерификация бензойной кислоты в метилбензоат



2) гидрирования метилбензоата



Стадия гидрирования имеет три технологических узла: реакционный, отделения катализатора и отделения растворителя и очистки продукта. В реактор непрерывно подается смесь метилбензоата с катализатором и растворитель (смесь метилового спирта с толуолом). Реакция протекает при температуре 130—170 °С и давлении 25 МПа. Применяется медно-хромовый катализатор. Сuspензия из реактора подвергается непрерывному фильтрованию. Паста катализатора высушивается и реактивируется в прокалочной колонне с псевдоожженным слоем и возвращается в процесс.

Гидрирование фталевых кислот и их эфиров. Гидрирование трех изомерных фталевых кислот в циклические спирты осуществляется с большим трудом. Ароматическое кольцо гидрируется значительно хуже, чем в бензоле или феноле. При прямом гидрировании фталевых кислот существенное развитие имеют побочные реакции. Так, при использовании металлических катализаторов на основе меди, хрома, никеля, кобальта и платины происходит не только насыщение кольца, но и декарбоксилирование. Полученный продукт содержит циклогексан и моно-карбоновую кислоту.

Более успешные результаты получены при использовании палладиевых и рутениевых катализаторов. Технически более целесообразно гидрирование эфиров фталевых кислот с последующим превращением гексагидрофталевых эфиров в соответствующие спирты. В частности, гидрирование диметилтерефталата осуществляется с использованием никель-хромового и никель на кизельсуре катализаторов при 150—230 °С и 10—30 МПа с глубиной превращения 85—90% и выходом целевых продуктов на сырье 85%.

1.4. Гидрирование азотсодержащих соединений

В промышленности основного органического и нефтехимического синтеза гидрирование азотсодержащих соединений проводится главным образом для получения аминов. При этом возможно гидрирование кратных связей углерод—азот, кратных связей азот—кислород, непредельных связей углерод—углерод, превращение ароматического кольца в нафтеноевое. Гидрирование может сочетаться с одновременным аммонолизом кислородных соединений.

Подробнее о гидрировании азотсодержащих соединений см. гл. 9.

Литература

- Адкинс Г. Каталитическая гидрогенизация сложных эфиров до спиртов (органические реакции). Сб. в. М., ИЛ, 1957. 580 с.
 Богословский Б. М., Казакова З. С. Скелетные катализаторы, их свойства и применение в органической химии. М., Госхимиздат, 1957. 144 с.
 Бартошевич Р., Мечниковская-Столярчик Б., Опиондек Б. Методы восстановления органических соединений. М., ИЛ, 1960. 406 с.
 Грундман Ч. В. кн.: Новые методы препаративной органической химии. М., ИЛ, 1950, с. 248—270.
 Бруништейн Б. А., Клименко В. Л., Цыркин Е. Б. Производство спиртов из нефтяного сырья. Л., «Недра», 1964. 199 с.

- Процессы катализитического гидрирования в производстве мономеров и полупродуктов. Под ред. С. З. Левина. Л., «Химия», 1966. 126 с.
- Высшие жирные спирты. Под ред. В. М. Локтева. М., «Химия», 1970. 323 с.
- Соколовский Д. В. Оптимальные катализаторы гидрирования в растворах. Алма-Ата, «Наука», 1970. 110 с.
- Новые нефтехимические процессы и перспективы развития нефтехимии. По материалам 7-го Мирового нефтяного конгресса в Мексике. Под ред. И. Б. Калечица. М., «Химия», 1970. 328 с.
- Соколовский Д. В. Металлы — катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата, «Наука», 1970. 434 с.
- Соколовский Д. В., Жубанов К. А. Гидрирование растительных жиров. Алма-Ата, «Наука», 1977. 180 с.
- Черный И. Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза. М., «Химия», 1973. 264 с.
- Калечиц И. В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. М., «Химия», 1973. 336 с.
- Получение в разделение нефтехимических продуктов. Краснодарское книжное издательство, 1974. 214 с.

2. ДЕГИДРИРОВАНИЕ

Процессы дегидрирования органических веществ обычно предназначены для получения непредельных соединений с одной или двумя двойными связями в молекуле. Особый случай представляют процессы с преобладанием реакций ароматизации парафиновых и нафтеновых углеводородов с образованием циклической системы из трех сопряженных двойных связей (например, образование бензола из тексана или циклогексана) и реакции циклизации (например, образование циклопентана из пентана или циклопентадиена из пиперилена).

Энергия связи C—H превышает энергию большинства других простых связей в молекулах углеводородов и гетеросоединений. Поэтому при неселективном подводе энергии извне, например при нагревании до 500–600 °C, преобладают реакции расщепления связей C—C, C—OH и т. п., а реакции дегидрирования протекают с весьма незначительной глубиной. Лишь при очень высоких температурах (700–800 °C и выше) дегидрирование углеводородов происходит и в отсутствие катализаторов, однако в этих условиях интенсивно развиваются также реакции глубокого крекинга, приводящие к практически полному разложению всех неароматических углеводородов с числом атомов C больше 5. По этой же причине сравнительно редкими являются процессы дегидрирования соединений с гетероатомами в молекуле.

Поскольку при дегидрировании разрушаются связи C—H, эти реакции обычно протекают со значительным поглощением теплоты. Исключением, по-видимому, являются так называемые реакции сопряженного, или окислительного, дегидрирования (см. гл. 11), в которых водород связывается с дополнительным реагентом, а также реакция дегидроциклогенерации этилена.

2.1. Катализическое дегидрирование углеводородов

Основные реакции

В зависимости от природы подвергаемого дегидрированию углеводорода могут быть получены моноолефины (алкены), диолефины (алкадиены), ароматические, алкил- и алкенилароматические углеводороды с тем же числом углеродных атомов, что и в молекуле исходного углеводорода. В общем виде процесс описывается уравнением:



Глубокое дегидрирование ациклических углеводородов обычно сопровождается изменением углеродного скелета молекулы. Основными продуктами последующего превращения олефинов являются циклические, главным образом ароматические, углеводороды.

Основные реакции дегидрирования, осуществляемые в современных нефтехимических процессах, либо представляющие перспективный интерес, перечислены в табл. 2.1.

Долгов Б. Н. Катализ в органической химии. Изд. 2-е. Л., Госхимиздат, 1959. 807 с.
Кузнецова В. И. Развитие катализического органического синтеза. М., «Наука», 1964.
434 с.

Основные реакции дегидри-

Реакция	Исходные углеводороды	Продукты	Катализатор, температура реакции
Дегидрирование	Парафины	Моноолефины (изобутилен, <i>n</i> -моноолефины C_{10} — C_{16}) Диолефины (дивинил, изопрено)	Pt, Pd, Co, Cr_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 на вос- сителе; 500— 650 °C
	Моноолефины C_4 — C_6	Диолефины C_4 — C_6 (дивинил, изо- прен)	Cu, MgO , ZnO , Cr_2O_3 , (Ca, Ni) PO_4 ; 500— 750 °C
	Пятичленные нафте- ны Циклопентен, алкил- цикlopентены	Циклопентен, ал- килцикlopентены Алкилцикlopenta- диены, циклопен- тиадиен	Оксиды Cr, Mo, V; 440—500 °C
	Шестичленные наф- тены	Шестичленные цик- лоолефины	Оксиды Cr, Mo; 440—500 °C
C_6 -дегидро- циклизация	Парафины и олефи- ны C_6+	Ароматические угле- водороды (бензол, толуол, ксиолы)	Группа Pt, оксиды Cr, Mo на восите- ле; 300—550 °C
C_5 -дегидро- циклизация	Парафины, содержа- щие не более 5 ато- мов углерода в наи- более длинной це- пи	Циклопентан, ал- килцикlopентаны	Pt/C, Pt/ Al_2O_3 ; 300— 400 °C
Дегидри- рование	Алкилароматические углеводороды	Алкенилароматиче- ские углеводороды (стирол, α -метил- стирол)	Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , (Ca, Ni) PO_4 ; 550— 650 °C
Дегидро- циклоди- меризация	Парафины и олефи- ны C_8 — C_6	Ароматические угле- водороды C_6 — C_{10}	Pt/ Al_2O_3 , оксиды Cr, Mo, W, V, Al_2O_3 — SiO_2 ; 500—550 °C
Дегидро- циклотри- меризация	Этан, этилен	Бензол, толуол	Pt/ Al_2O_3 , Pd/ Al_2O_3 ; 500—670 °C

* Реакции ароматизации пяти- и шестичленных нафтено рассмотрены в гл. 5.

** Термовой эффект образования моноолефинов при 25 °C производится в расчете на

Таблица 2.1

рования углеводородов *

Стандартный тепловой эффект реакции, кДж/моль **	Авторы и даты первых работ	Глава настоящего тома справочника с описанием процесса
α -Моноолефины C_4-C_{10} : —115	Тауш (1919), Эглофф и др. (1930)	2 — высшие α -моноолефины; 11 — изобутилен, дивинил, изопрен
Изомоноолефины C_4-C_5 : —115	Лазье и Воген (1931)	
α -Диолефины C_4-C_5 : —(225—245)	Фрей и Хуппке (1933), Гроссе и Иштебе (1940)	
Изопрен: —230	Комаревский (1942), Гензель (1965)	
α -Диолефины C_4-C_5 : —(110—130)	Мэттьюс (1910), Якубчик (1935)	
Изопрен: —115	Фрост и др. (1937)	
Циклопентен: —44 —	Гроссе, Мэйвенти, Морелл (1939) Платэ, Стерлигов (1943)	11
Циклогексен: —116	Платэ и Тарасова (1943)	—
Из парафинов C_6-C_8 : —(230—250)	Молдавский и Камушер (1936), Казанский и Платэ (1936), Каржев, Северьянов и Снова (1936)	5
Изmonoолефинов C_6-C_8 : —(115—135)		
Цикlopентан: —69	Казанский и Либерман (1954)	—
Алкилцикlopентаны C_4-C_5 : —(63—67)		
Стирол: —118	Залькинд и др. (1935—1939), Грэйвс (1939), Сергиенко (1940), Баландин, Зелинский (1941—1948), Николеску и Модестину (1957)	11 — стирол, α -метилстирол
α -Метилстирол: —109		
Алкенилароматические углеводороды C_8 : —(111—117)		
Из парафинов C_3-C_5 : —(280—290)	Маслянский и Велнистова (1946), Раппопорт (1957), Аицус и Петров (1962), Чичери (1970)	—
Из олефинов C_3-C_5 : —(28—65)		
Из этана: —337	Брагин, Преображенский, Либерман (1974)	—
Из этилена: +74		

образование равновесной смеси изомеров, отличающихся положением двойной связи.

Равновесие реакций дегидрирования углеводородов

Характерной особенностью реакций дегидрирования с образованием олефинов является ограничение теоретической степени превращения условиями равновесия. Результаты термодинамического расчета температурной зависимости степени превращения некоторых неразветвленных парафинов C_2-C_{20} при их дегидрировании в соответствующие моноолефины с любым допустимым положением двойной связи приведены на рис. 2.1. Как следует из сопоставления кривых, равновесная степень превращения возрастает с повышением температуры и с увеличением числа атомов С в молекуле. Степень превращения, близкая к 100%,

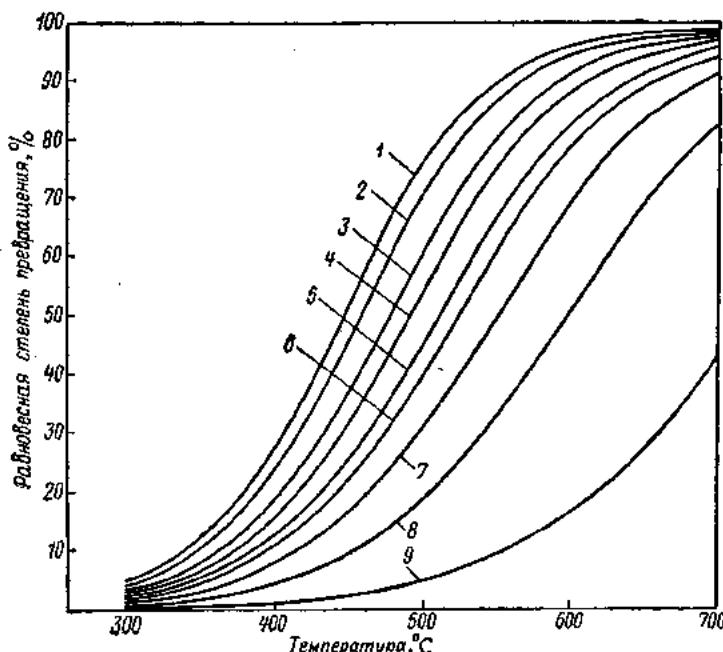


Рис. 2.1. Расчетные равновесные степени превращения нормальных парафинов в смесь изомеров нормальных моноолефинов, отличающихся положением двойной связи:

1 — C_{20} ; 2 — C_{19} ; 3 — C_{18} ; 4 — C_9 ; 5 — C_8 ; 6 — C_7 ; 7 — C_6 ; 8 — C_5 ; 9 — C_4 .

наблюдается лишь для углеводородов с 15—20 атомами углерода при температуре выше 700 °C. Эта закономерность может несколько нарушаться, если рассматривать превращение насыщенных углеводородов только в один определенный олефин, например в α -моноолефин.

Дегидрирование пропана и пентана (рис. 2.2) не укладывается в рассмотренную схему. Однако и в этом случае тенденция к увеличению равновесной степени дегидрирования при переходе от простейших парафинов, а также алкильных заместителей ароматическому количеству к более сложным сохраняется. Характерно, что замещение одного атома водорода в молекуле этана или пропана на ароматическое кольцо приводит к повышению равновесной степени дегидрирования в несколько раз. Поэтому при дегидрировании алкилароматических углеводородов термодинамические ограничения несущественны.

На практике при температурах выше 500—550 °C, даже в отсутствие катализаторов, парафиновые углеводороды претерпевают реакции изомеризации, крекинга и т. д. Кроме того, процесс дегидрирования, особенно в случае углеводоро-

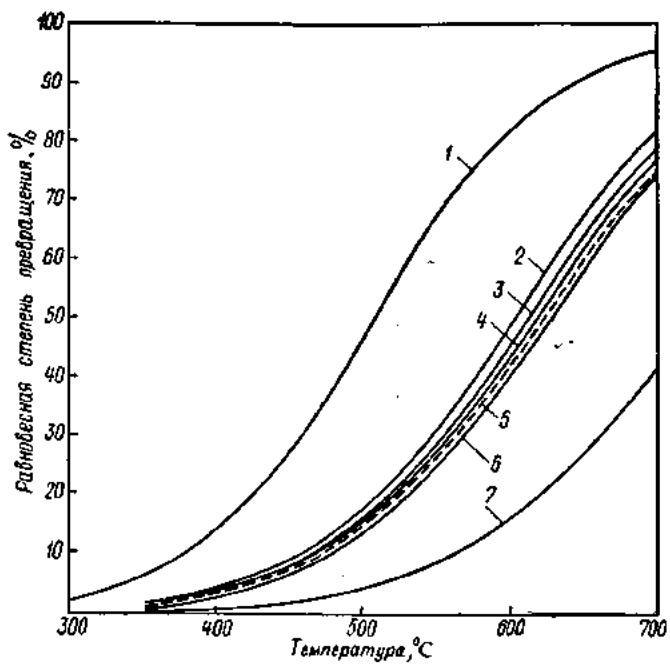


Рис. 2.2. Расчетные равновесные степени превращения нормальных парафинов в соответствующие α -моноолефины, этилбензола в стирол и изопропилбензола в α -метилстирол:

1 — изопропилбензол; 2 — C₅; 3 — C₆; 4 — C₇; 5 — этилбензол; 6 — C₄; 7 — C₃.

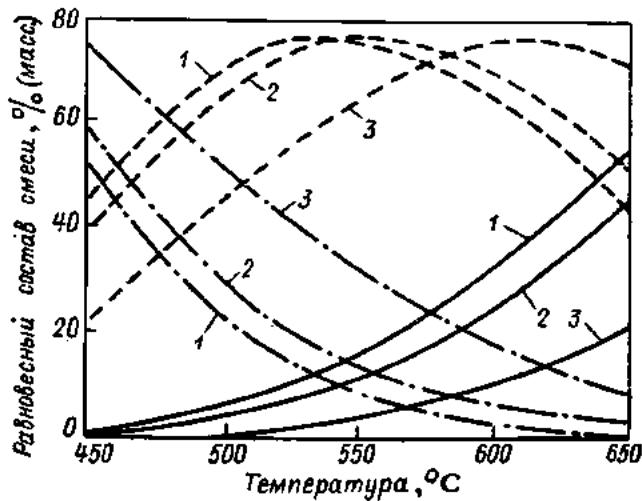


Рис. 2.3. Зависимости равновесного состава смеси продуктов дегидрирования изопентана от температуры и общего давления Р:

значение Р (в МПа): 1 — 0,02; 2 — 0,03; 3 — 0,1;
 — изоамилены; — изобутен; -·--- изопентан.

дов с числом атомов С, большим 4—5, не прекращается на стадии получения моноолефинов, а продолжается с образованием олефинов с двумя и более двойными связями, нафтенов, ароматических соединений и т. д. Поэтому процесс дегидрирования парафинов C_{10} — C_{26} доmonoолефинов ведут при 450—500 °С, т. е. при температурах, более низких, чем термодинамически оптимальные. Дегидрирование бутанов проводится при температурах до 650—700 °С, изопентана — до 600—650 °С.

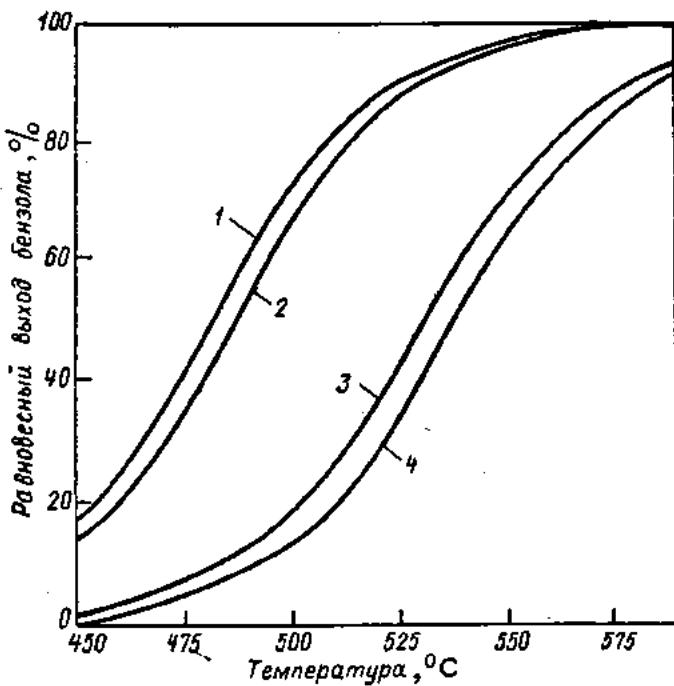


Рис. 2.4. Зависимость равновесного выхода бензола при ароматизации гексана от температуры, общего давления и мольного соотношения H_2/C_6H_{14} :

Кривая	H_2/C_6H_{14}	Давление, МПа	Кривая	H_2/C_6H_{14}	Давление, МПа
1 2	4 10	1,75 1,75	3 4	4 10	3,5 3,5

Повышению равновесной степени превращения исходного углеводорода способствует понижение общего давления (рис. 2.3) либо снижение парциальных давлений реагентов за счет введения инертных газообразных разбавителей. Процессы дегидрирования в промышленности иногда ведут и при повышенном давлении (см. стр. 61), однако в этих случаях выбор давления обусловлен не термодинамическими, а иными соображениями, например необходимостью повышения парциального давления водорода с целью вытеснения сорбированных на поверхности катализатора молекул дегидрируемого вещества или продуктов.

Расчетные данные по равновесию реакции дегидрирования парафинов приведены в табл. 2.2. Поскольку скорость миграции двойной связи в молекуле моноолефина существенно превышает скорость дегидрирования, данные относятся к равновесной смеси нормальных моноолефинов.

При атмосферном давлении и температуре выше 400 °С равновесие реакции C_n-дегидроциклизации (ароматизация) парафиновых углеводородов



практически полностью смещено в сторону образования ароматических углеводородов. Температура, соответствующая 99%-ной степени ароматизации парафина, снижается при повышении молекулярной массы исходного углеводорода и

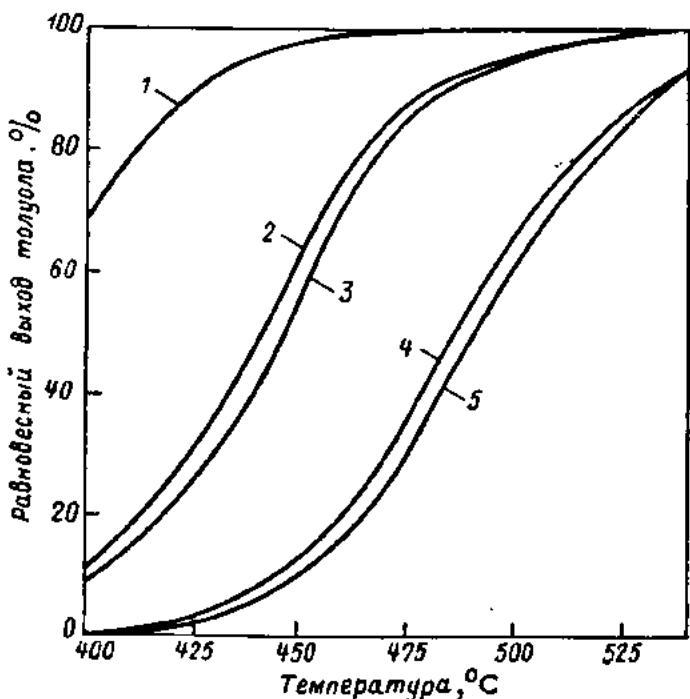


Рис. 2.5. Зависимость равновесного выхода толуола при ароматизации гептана от температуры, общего давления и мольного соотношения H₂/C₇H₁₆:

Кривая	H ₂ /C ₇ H ₁₆	Давление, МПа	Кривая	H ₂ /C ₇ H ₁₆	Давление, МПа
1	6	0,7	4	4	3,5
2	4	1,75	5	10	3,5
3	10	1,75			

приближенно составляет (в °С): гексан — 400; гептан — 350; октан — 330; nonan — 300.

Зависимости равновесных выходов ароматических углеводородов при ароматизации гексана и гептана в присутствии избытка водорода от температуры и давления представлены на рис. 2.4 и 2.5.

Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Л., Гостоптехиздат, 1960. 576 с.
 Сталь Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М., «Мир», 1971. 808 с.
 Брагин О. В., Преображенский А. В., Либерман А. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, № 12, с. 2751—2757.

Таблица 2.2

Равновесная степень дегидрирования (в %) нормальных парафинов
в смесь изомеров нормальных моноолефинов,
отличающихся положением двойной связи
(расчетные данные ВНИИНЕФТЕХИМа)*

$P, \text{ МПа}$	Мольное составление H_2/C_nH_{2n+2}	Длина цепи парафи- нов (л)	Температура, °C						
			380	400	440	460	480	500	540
0,1	1	8	3	5	14	21	30	41	62
		12	4	8	21	31	42	54	73
		16	6	11	27	38	50	62	80
		20	8	13	32	44	57	68	83
	2	8	2	4	11	17	26	36	58
		12	3	6	18	27	38	50	71
	8	16	5	9	23	34	46	58	77
		20	6	11	28	40	53	64	82
		8	1	3	9	14	21	31	53
		12	3	5	14	22	32	44	66
	0,2	16	4	7	19	29	41	53	74
		20	5	8	23	35	47	59	78
	1	8	1	2	7	12	18	26	46
		12	2	4	12	19	28	38	59
		16	3	6	16	25	35	46	67
		20	4	7	20	29	40	52	72
	2	8	1	2	6	10	15	22	41
		12	2	3	10	16	24	33	55
		16	2	5	13	21	30	41	63
		20	3	6	17	25	36	48	69
	8	8	1	1	4	7	12	18	36
		12	1	2	8	12	19	28	50
	0,4	16	2	3	11	17	26	36	58
		20	2	4	13	21	31	42	65
		8	1	1	4	5	8	13	26
		12	1	2	7	8	13	20	38
	2	16	2	3	9	12	18	26	46
		20	2	4	11	15	22	31	53
		8	0	1	3	7	10	16	31
		12	1	2	5	11	17	24	43
		16	1	2	7	15	22	31	51
		20	2	3	9	18	26	36	57
	8	8	0	1	2	4	6	10	22
		12	1	1	4	7	11	16	33
		16	1	2	6	9	15	22	41
		20	1	2	7	12	18	27	48
	0,6	8	0	1	3	4	7	11	23
		12	1	1	5	8	12	18	34
		16	1	2	6	10	16	23	42
		20	1	3	8	13	20	28	48
	2	8	0	1	2	3	6	9	20
		12	1	1	4	6	10	15	30
		16	1	2	5	8	13	20	37
		20	1	2	6	10	16	24	43
	8	8	0	1	2	3	4	7	16
		12	0	1	3	5	7	12	25
		16	1	1	4	6	10	16	32
		20	1	1	2	5	8	13	20
		8	0	1	2	3	5	7	13
		12	0	1	3	5	7	12	25

* Среднее отклонение экспериментальных данных от расчетных величин составляют $\pm 15\%$ в интервале равновесных концентраций моноолефинов 3–30% (мол.).

Каталитическое дегидрирование парафиновых углеводородов C_6 — C_8

Дегидрирование парафинов C_6 — C_8 не применяется для производства соответствующих олефинов, получаемых в настоящее время олигомеризацией олефинов C_2 — C_4 в мягких условиях (например, процесс «Димерсол», разработанный Французским институтом нефти, — см. гл. 5). Ароматизация парафинов C_6 — C_8 является одной из важнейших реакций процесса каталитического реформинга (см. гл. 5). Дегидроциклизация индивидуальных парафинов (тексана в бензол и гептана в толуол) интенсивно изучалась с целью разработки технологического процесса (Казанский, Дорогачинский — в ССР, Аричбальд и Гринсфельдер — в США) в присутствии промотированного алюмо-хромового катализатора. При 550 °C выход бензола и толуола составлял 60—70% при использовании в качестве сырья индивидуальных углеводородов чистоты 98—99%. Разработан вариант процесса в подвижном слое катализатора, что позволило обеспечить непрерывность рабочего цикла и подвод теплоты, необходимой для компенсации эндотермического теплового эффекта дегидроциклизации (см. табл. 2.1). Однако перспективы его внедрения в настоящее время неопределены и, вероятно, будут обусловлены экономической эффективностью по сравнению с современными модификациями реформинга жесткого режима [платформинг низкого давления в подвижном слое катализатора, разработан фирмой Universal Oil Products—UOP (США) — см. гл. 5]. Наибольшую роль дегидроциклизации парафинов C_6 — C_8 играет в процессе «Аромайзинг», разработанном Французским институтом нефти. По рекламным данным, процесс осуществляется в подвижном слое полиметаллического алюмо-платинового катализатора при давлении < 1 МПа (приблизительно 0,7 МПа) и температуре 540—580 °C. Доля реакции дегидроциклизации парафинов в образовании ароматических углеводородов превышает 50% (см. гл. 5).

Казанский Б. А., Дорогачинский А. Э., Розенгард М. И. и др. В кн.: Производство бензола. Л., Госхимиздат, 1962, с. 83—89.
Паушкин Я. М. Нефтехимический синтез в промышленности. М., «Наука», 1966. 400 с.
Черный И. Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза. М., «Химия», 1973. 264 с.

Получение высшихmonoолефинов нормального строения дегидрированием парафинов

В конце 1960 гг. реакция дегидрирования парафинов в олефины была применена для промышленного производства высших α -моноолефинов (C_{16} — C_{18}) из соответствующих парафинов. Высшие α -моноолефины применяются в качестве сырья для производства биоразлагаемых ПАВ и моющих средств (биоразлагаемость ~95%), главным образом с целью замены разветвленного тетрамера пропилена в производстве алкилбензольсульфоната, отличающегося низкой биоразлагаемостью (< 40%). В период 1964—1972 гг. в большинстве развитых стран было запрещено применение ПАВ и моющих средств, обладающих биоразлагаемостью < 80%. Экономическая перспективность метода дегидрирования по сравнению с основным конкурирующим процессом — олигомеризацией этилена в α -олефины (см. гл. 10) — обусловлена опережающим ростом цен на этилен по сравнению с ценами на α -парафины.

В 1969—1970 гг. фирма UOP (США) сообщила о разработке и опубликовала описание процесса производства α -моноолефинов C_{11} — C_{18} дегидрированием соответствующих парафинов (процесс «Паколь»). Олефины, полученные дегидрированием парафинов, применяются для производства алкилбензольсульфонатов, высших спиртов и других компонентов синтетических моющих средств (СМС) и ПАВ. Имеются данные о высокой (> 90%) биоразлагаемости СМС на основе высших олефинов, полученных этим методом. Для выделения олефинов из жидкого продукта дегидрирования фирмой UOP разработан процесс адсорбции на цеолитах (процесс «Олекс»). Для подготовки сырья (фракций α -парафинов C_{11} — C_{14} и C_{18} — C_{18}) применяется парофазная адсорбция α -парафинов на цеолитах — процесс «Изосин» фирмы Union Carbide (США) — см. гл. 5 т. 1. Опубликованы результаты эксплуатации установки «Паколь»—«Олекс» мощностью 35000 т/год по сырью.

В процессе «Пакол» могут дегидрироваться парафины, начиная с C_5 , с незначительной корректировкой мощности установки. Получаемые олефины характеризуются равновесным (преимущественно внутренним) распределением двойной связи в молекуле. К 1975 г. действовали промышленные установки «Пакол» в США, Италии, Японии и Испании. Крупнейшее производство организовано в г. Аугуста (Италия) фирмой Liquichimica мощностью до 200 000 т/год по сырью. Комплекс состоит из трех блоков: «Изосив»—«Пакол»—«Олекс». Линейные парафины, выделенные способом «Изосив» из керосино-газобаллевой фракции, подвергаются последовательно каталитической гидроочистке и очистке олеумом от сернистых,

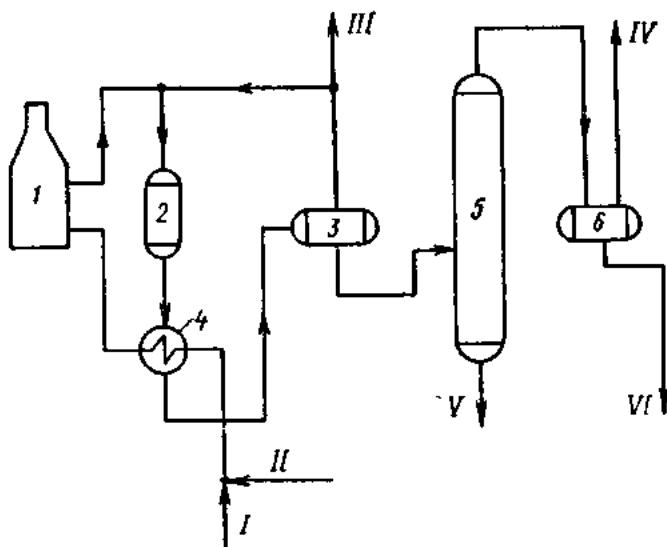


Рис. 2.6. Схема процесса дегидрирования высших n -парафинов в n -моноолефины (процесс «Пакол»):

1 — печь; 2 — реактор дегидрирования; 3 — сепаратор; 4 — теплообменник; 5 — колонна отгонки легких продуктов; 6 — сборник легких продуктов;
I — сырье (n -парафины); II — рециклируемый поток (n -парафины); III — водородсодержащий газ; IV — газообразные продукты крекинга; V — стабильный продукт дегидрирования; VI — жидкие продукты крекинга (легкая фракция).

азотистых и ароматических соединений. Степень извлечения n -парафинов из керосина и газобалля составляет 97—98%. Продукт разделяется на фракции C_{11} — C_{14} и C_{15} — C_{18} ректификацией. Парафины, получаемые в процессе «Изосив», применяются также для производства белково-витаминного концентрата путем микробиологической переработки.

Процесс дегидрирования проводится в неподвижном слое гранулированного катализатора в среде водорода при незначительном избыточном давлении и умеренной температуре. По мере дезактивации катализатора в течение рабочего цикла температура повышается с целью поддержания постоянной степени превращения на уровне ~10% за проход. Селективность превращения сырья в n -моноолефины соответствующей молекуларной массы составляет приблизительно 90%. Продолжительность рабочего цикла — около 30 суток, после чего отработанный катализатор заменяют свежим. Возможна окислительная регенерация катализатора в реакторе, однако замена требует меньше времени.

По патентным данным (около половины известных патентов на катализаторы и процессы дегидрирования высших n -парафинов принадлежит фирме UOP), применяется некислотный алюмо-платиновый катализатор (0,3—0,7% платины на активной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)*, содержащий промоторы — щелочной металл (литий или

* Здесь и далее для состава катализатора используются массовые проценты.

калий — 0,5—0,8%) и один из элементов IV—V групп Периодической системы, подгрупп германия или мышьяка (0,1—0,5%). Согласно патентам, для повышения стабильности и селективности восстановленный катализатор до начала подачи сырья обрабатывают сероводородом. С той же целью в реакционную зону добавляют водяной пар (0,1—0,5% воды от массы сырья).

Условия процесса (патентные данные): давление — 0,1—0,4 МПа; температура — 450—480 °C; объемная скорость подачи сырья — 20—40 ч⁻¹; мольевое соотношение водород/углеводород = 8÷10. В этих условиях при дегидрировании *n*-парафинов C₁₁—C₁₄ содержание *n*-моноолефинов в жидким продукте составляет 9—12% (масс.) при селективности 89—93%. Материальный баланс дегидрирования фракции *n*-парафинов C₁₁—C₁₄ в процессе «Пакол» представлен в табл. 2.3. Выход товарного продукта на сырье (с учетом рециркуляции непревращенных парафинов) равен 95%. Ценным побочным продуктом является водородсодержащий газ высокой чистоты (> 96% (об.) водорода).

Таблица 2.3

Материальный баланс комплексной установки «Пакол»—«Олекс»

Компоненты	Состав сырья, % (масс.)	Выход на сырье, % *	
		легкая фракция	стабильный продукт дегидрирования
H ₂	—	<0,1	—
C ₁ —C ₅	—	0,8	—
C ₆ —C ₉	—	1,8	—
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₃	0,3	0,3	—
<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₄	15,0	0,4	0,2
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	31,0	—	0,4
<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₈	35,0	—	0,5
<i>n</i> -C ₁₄ H ₃₀	17,3	—	0,5
<i>n</i> -C ₁₅ H ₃₂	0,2	—	<0,1
Изопарафины и нафтены	0,9	0,1	<0,1
Ароматические углеводороды	0,3		3,0
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₀	—	—	—
<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₂	—	—	11,2
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₄	—	—	27,8
<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₆	—	—	31,3
<i>n</i> -C ₁₄ H ₂₈	—	—	15,3
<i>n</i> -C ₁₅ H ₃₀	—	—	0,2
Изо- и циклоолеины	—	—	1,4
Диолефены	—	—	3,2
Всего		100	3,4
			95,0

* Выход водородсодержащего газа на сырье — 1,6%. Содержание водорода в водородсодержащем газе — не менее 96% (об.).

Технологическая схема процесса «Пакол» приведена на рис. 2.6. Сырье через теплообменник 4 поступает в печь 1, смешивается с циркулирующим водородсодержащим газом и контактирует с катализатором в реакторе 2. Продукты реакции разделяются в сепараторе 3 на катализат и водородсодержащий газ. От жидкого катализата в колонне 5 отделяются продукты крекинга (легче C₁₁). Стабильный катализат направляется на стадию извлечения олефинов (процесс «Олекс») либо непосредственно на алкилирование бензола. Непрореагировавшие парафины в обоих случаях возвращаются на стадию дегидрирования. Продукты крекинга с верха колонны 5 поступают в сборник 6, где происходит отделение газообразных компонентов (H₂, C₁—C₅). Состав продуктов крекинга (легкая фракция) приведен в табл. 2.3.

Broughton D. B., Berg R. C. Chem. Eng., 1970, v. 77, № 2, p. 86—88.
 Далин М. А., Нисьман И. И., Мамедова Б. М. и др. В кв.: Современное состояние и перспективы производства олефинов С₄—С₁₀. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1972, с. 57, 60—62.
 Hydrocarb. Process., 1973, v. 52, № 11, p. 145.

2.2. Дегидрирование спиртов в альдегиды и кетоны

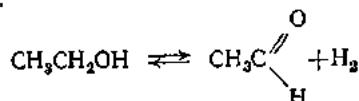
Дегидрирование спиртов — один из способов получения альдегидов и кетонов,

В промышленности этот способ реализован для производства ацетальдегида, ацетона, метилэтилкетона и циклогексанона.

Наряду с обычным дегидрированием карбонильные соединения получают также методом окислительного дегидрирования спиртов (см. гл. 6).

Получение ацетальдегида

Ацетальдегид получают дегидрированием этилового спирта в присутствии медных катализаторов:



Для увеличения срока службы катализаторов используются различные добавки, например цинк, хром. Стабильным катализатором является медь с добавками 5% оксида кобальта и 2% оксида хрома, нанесенная на асбест. В присутствии этого катализатора процесс проводится при сравнительно низких температурах (275—300 °С). Производительность катализатора по ацетальдегиду — около 0,9 кг/(кг катализатора · ч). Степень превращения спирта в этих условиях составляет 35—50% за проход.

Равновесие реакции дегидрирования этилового спирта при различных температурах иллюстрируется данными табл. 2.4.

Таблица 2.4

Равновесие реакции дегидрирования этилового спирта в ацетальдегид

Температура, °С	Изменение свободной энергии, кДж/моль	- Константа равновесия *	Равновесная степень превращения этилового спирта, %
300	+3,80	0,45	55
400	-5,45	2,70	86
500	-14,60	9,80	95

* Концентрации компонентов при расчете константы равновесия выражены в мольных долях.

Достоинства процесса дегидрирования по сравнению с процессом окислительного дегидрирования — относительно малое количество побочных продуктов и высокое содержание ацетальдегида в контактном газе. Контактный газ состоит в основном из паров ацетальдегида и водорода (мольное соотношение 1 : 1), в связи с чем выделение из него ацетальдегида сопряжено с меньшими потерями. Кроме того, при дегидрировании этилового спирта образуется ценный побочный продукт — этилацетат (9—10% от массы ацетальдегида).

Технологическая схема процесса представлена на рис. 2.7. Предварительно нагретые до температуры реакции пары этилового спирта поступают в реактор 1, наполненный катализатором, откуда реакционная масса направляется в промывные колонны 2, орошаемые водой и разбавленным спиртом. В колоннах ацеталь-

дегид и непрореагировавший спирт отделяются от водорода и небольших количеств CO и CO₂, образовавшихся в ходе реакции. Далее смесь ацетальдегида, спирта и воды разделяется в ректификационных колоннах 3, 4. Выделенный спирт возвращается в реактор.

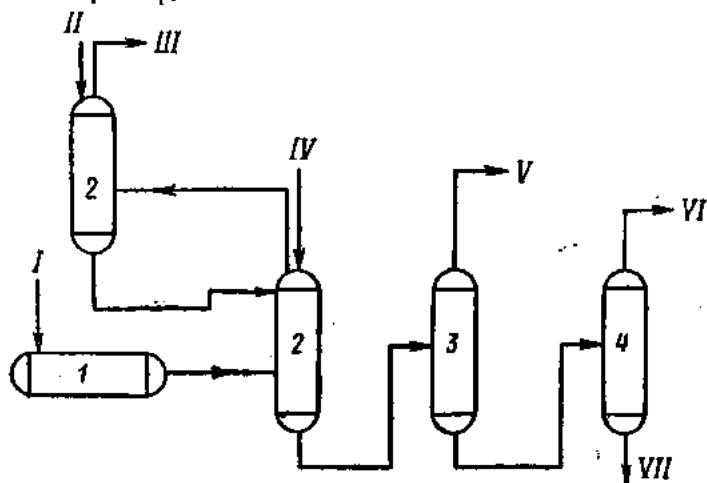


Рис. 2.7. Схема производства ацетальдегида дегидрированием этилового спирта;
 I — реактор; 2 — промывные колонны; 3 — колонна выделения ацетальдегида; 4 — колонна выделения спирта;
 I — пары спирта; II — вода; III — водород; IV — разбавленный спирт; V — ацетальдегид; VI — 95%-ный спирт; VII — отходы.

С выходом 90% ацетальдегид получают в промышленных условиях при использовании медно-хромового катализатора при атмосферном давлении и температуре ~300 °C.

Схема процесса аналогична представленной на рис. 2.7.

Получение ацетона

Ацетон получают дегидрированием изопропилового спирта.

Нагретые пары изопропилового спирта проходят при 325—400 °C слой катализатора в обогреваемом топочными газами трубчатом реакционном аппарате. Схема процесса представлена на рис. 2.8.

Вычисленные равновесные степени превращения изопропилового спирта приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Равновесные реакции дегидрирования изопропилового спирта в ацетон

Температура, °C	Изменение свободной энергии, кДж/моль	Тепловой эффект реакции, кДж/моль	Константа равновесия *	Равновесная степень превращения, %
227	-21,0	-65,1	1,6	78,5
327	-15,5	-66,8	20,4	97,6
427	-29,4	-68,5	1,65 · 10 ²	99,8
527	-43,7	-70,1	6,8 · 10 ²	100,0

* Концентрации компонентов при расчете константы равновесия выражены в моль/вых. долях.

В качестве катализатора используются окись цинка, медь, соединения меди и хрома. Хорошим катализатором является медь, полученная осаждением из нитрата бикарбонатами с последующим восстановлением водородом при 185 °С. На этом катализаторе при 325 °С достигается степень превращения спирта ~96%.

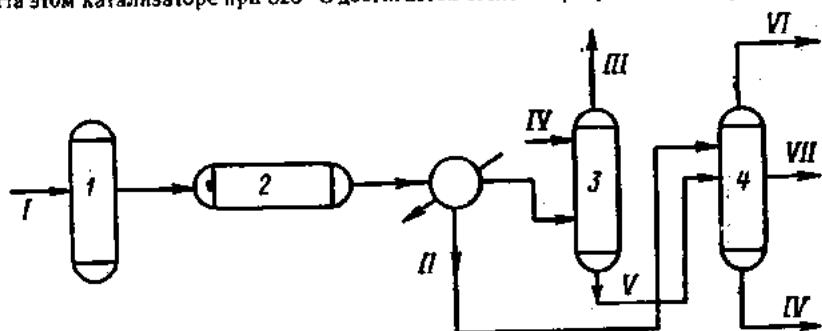


Рис. 2.8. Схема производства ацетона дегидрированием изопропилового спирта:
 1 — испаритель; 2 — реактор; 3 — скруббер; 4 — ректификационная колонна;
 I — изопропиловый спирт; II — ацето-сырец; III — водород; IV — водный
 раствор ацетона; VI — ацетон-продукт; VII — возвратный изопропиловый спирт.

Контактный газ, состоящий из паров ацетона и водорода, после охлаждения промывают водой, поглощающей ацетон; отходящий водород может быть использован для других синтезов.

Французским институтом нефти разработан способ дегидрирования изопропилового спирта и других вторичных спиртов в жидкой фазе с применением в качестве катализатора никеля Ренея, супспендированного в исходном спирте.

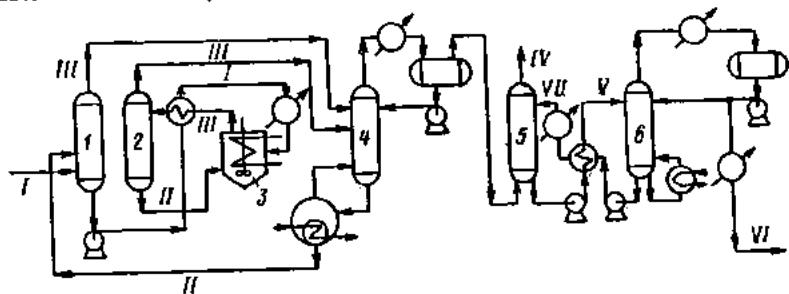


Рис. 2.9. Схема процесса получения ацетона по способу Французского института нефти:

1 — емкость; 2 — сепаратор; 3 — реактор; 4 — ректификационная колонна; 5 — абсорбер; 6 — отпарная колонна;
 I — исходный изопропиловый спирт (ИПС); II — возвратный ИПС; III — ацетон, водород, непрореагировавший ИПС; IV — водород; V — ацетон, вода; VI — ацетон; VII — вода на орошение.

Процесс можно проводить при атмосферном давлении в среде инертных растворителей (циклогексан, декалин или другие парафиновые и нафтеновые углеводороды) либо при повышенном давлении без растворителя. Температура в реакционной зоне в этом случае составляет ~150 °С. Смещение равновесия обеспечивается непрерывным удалением кетона и водорода по мере того, как они образуются. В этих условиях достигается почти 100%-ный выход ацетона. Технологическая схема процесса представлена на рис. 2.9.

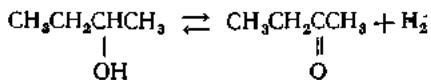
Спирт из емкости 1 подается через подогреватель в реактор 3 (с супспендированным катализатором), из которого продукты поступают в сепаратор 2 и затем

в колонну 4. Непрореагировавший спирт из аппаратов 3 и 4 возвращается на сепарацию. Смесь водорода и кетона разделяется. В случае получения ацетона продукт поглощается водой, а затем отпаривается из водного раствора. Выделенный водород обладает высокой чистотой и может быть использован в процессах гидрирования.

Высокий выход продукта (99,5%), простота конструкции основных аппаратов, гибкость схемы, большой срок службы катализатора позволяют отнести жидкофазное дегидрирование вторичных спиртов к технически перспективным методам получения ацетона и других кетонов.

Получение метилэтилкетона

Американская фирма Esso Research Corp разработала промышленный метод получения метилэтилкетона парофазным дегидрированием вторичного бутиолового спирта:



Этот процесс аналогичен процессу получения ацетона из изопропилового спирта и проводится на тех же катализаторах. Дегидрирование ведут при 350 °С. Выход метилэтилкетона 90%.

Получение циклогексанона

Дегидрирование циклогексанола в циклогексанон в промышленности проводят при температуре 450—460 °C в присутствии железо-цинкового катализатора:

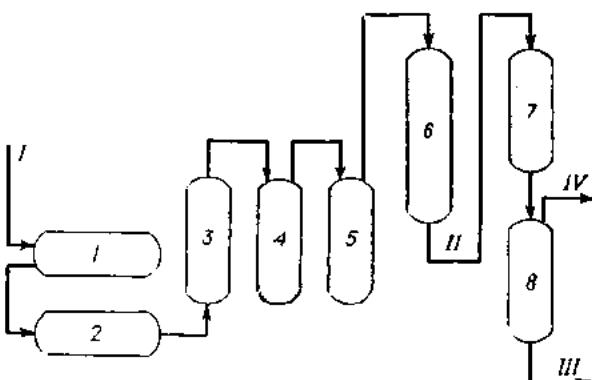
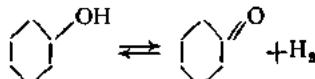
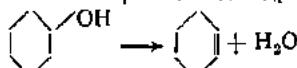


Рис. 2.10. Схема производства циклогексанона:

1 — фильтр; 2, 3 — подогреватели; 4 — испаритель; 5 — перегреватель паров; 6 — контактный аппарат; 7 — конденсатор; 8 — сепаратор;
 I — циклогексанол; II — циклогексанон-сырец + водород; III — циклогексанон-сырец;
 IV — водород.

При этом протекает побочная реакция дегидратации



и происходит частичное расщепление молекулы циклогексанона с выделением углерода, водорода и воды. Схема производства циклогексанона представлена на рис. 2.10.

Циклогексанол-ректификат под избыточным давлением азота (10—15 кПа) подают через фильтр 1 в подогреватель 2 типа «труба в трубе», где он нагревается до 100—110°C. Далее в испарительно-нагревательной системе, состоящей из трубчатых аппаратов 3, 4 и 5, происходит испарение циклогексанола и перегрев его паров до 430—450°C. Перегретые пары спирта поступают в трубы контактного аппарата 6, заполненного катализатором. Для обогрева контактной системы используют дымовые газы, получаемые при сжигании топливного газа (метана). По выходе из контактного аппарата продукты реакции поступают в конденсатор 7 и далее в сепаратор 8, где конденсат (циклогексанон-сырец) отделяется от водорода. Циклогексанон-сырец содержит [в % (масс.)]: циклогексанона 80—81, циклогексанола — 17—18, а также небольшие количества циклогексана, продуктов уплотнения, воды.

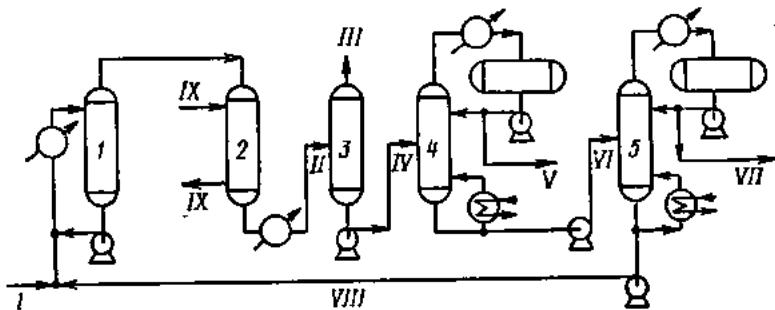


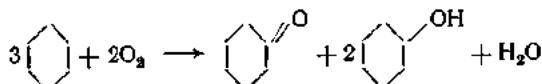
Рис. 2.11. Схема стадии получения циклогексанона по методу Французского института нефти:

I — испаритель; 2 — реактор; 3 — сепаратор; 4 — колонна стабилизации; 5 — ректификационная колонна;
I — циклогексанол, циклогексанон; II — циклогексанон, циклогексанол, водород, легкие углеводороды; III — водород; IV — циклогексанон, циклогексанол, легкие углеводороды; V — легкие углеводороды; VI — циклогексанон, циклогексанол; VII — циклогексанон; VIII — возвратный циклогексанол; IX — теплоноситель.

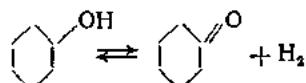
Циклогексанон-сырец подвергают ректификации, а водород очищают в угольном адсорбере от паров органических веществ и используют далее для гидрирования фенола в циклогексанол.

Ряд фирм осуществил процессы получения циклогексанона по двухстадийной схеме:

1) окисление циклогексана в циклогексанол и циклогексанон



2) дегидрирование циклогексанола в циклогексанон



Процесс Французского института нефти обеспечивает получение циклогексанона чистотой 99,7% (масс.) благодаря тому, что спирто-кетовая смесь, образующаяся при окислении, имеет также высокую чистоту — 99,5% (масс.). Технологическая схема стадии дегидрирования приведена на рис. 2.11. Смесь спирта и кетона, поступающая со стадии окисления, смешивается с возвратным спиртом, нагревается и испаряется в аппарате 1, а затем пары смеси поступают в реактор 2 — многотрубчатый аппарат, содержащий катализатор. Продукты реакции

охлаждаются и разделяются в сепараторе 3 на водород и жидкую фазу. Жидкие продукты реакции разделяются затем в колоннах 4 и 5. Непрореагировавший циклогексанол из куба колонны 5 возвращается на реакцию.

По двухстадийной схеме осуществляется также процесс фирмы Stamicarbon (Голландия). На стадии окисления циклогексана выход спирта и кетона составляет около 85%. С целью уменьшения выхода побочных продуктов окисление проводится при низкой степени превращения циклогексана — около 5%, температура процесса — 145—165 °С, давление — 0,8—1 МПа. В качестве побочных продуктов получаются небольшие количества уксусной и ацетиновой кислот, эфиров циклогексанола, окись и двуокись углерода. Кислые продукты окисления пейтрайзируются каустической содой, при этом омыляются и эфиры. Непрореагировавший циклогексан отгоняется от продуктов и возвращается на окисление. Циклогексанол отделяется от циклогексанола и выводится как товарный продукт, а циклогексанол подвергается дегидрированию. Продукты дегидрирования разделяются; непрореагировавший спирт возвращается на реакцию, а кетон выводится в качестве товарного продукта.

В процессе фирмы Scientific Design (США) окисление циклогексана проводится в присутствии соединений бора, что повышает выход смеси спирта и кетона до 90—95%.

В двухстадийном процессе американской фирмы Allied Chemical Corporation в качестве сырья используется фенол. Первая стадия — гидрирование фенола в циклогексанол — осуществляется при температуре 130—150 °С. В качестве катализатора используется никель, нанесенный на окись алюминия. Побочные продукты — гексан и циклогексан. Дегидрирование проводится на железо-цинковом катализаторе. Максимальная степень превращения циклогексанола — 82—93% — достигается при содержании железа в катализаторе 8—11%.

Юкельсон И. М. Технология основного органического синтеза. М., «Химия», 1968. 846 с.
Паушкин Я. М. Технология нефтехимического синтеза. Т. I. М., «Химия», 1973. 444 с.
Бамтина А. Ацетальдегид. Экспресс-информ. Пром. орг. синтез, 1972, № 24, реф. 306, с. 1.

Hydrocarb. process., 1965, v. 44, № 11, p. 234; 1967, v. 46, № 11, p. 165.

Мушенко Л. В., Глаздовский Г. Н. Журнал ВХО, т. 14, № 3, 1969, с. 263—266.

Катализитические свойства веществ. Справочник. Под ред. В. А. Ройтера. Т. I—IV. Киев, «Наукова Думка», 1968—1977.

3. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

3.1. Общая характеристика реакций изомеризации

Первые исследования реакций изомеризации алкилароматических углеводородов были проведены Фриделем и Крафтсом (1882 г.), циклоалканов — В. В. Марковниковым, Н. М. Кижнером, Н. Д. Зелинским (90-е годы XIX в.), алkenов — В. Н. Ильинским (начала XX в.), алканов — Ц. Неническу и А. Драганом (1933 г.) в СССР — А. Д. Петровым и Б. Л. Молдавским (1935 г.).

Промышленное получение алкилароматических углеводородов из алкилцикlopентана было начато Н. Д. Зелинским. В 40-х годах в США был осуществлен процесс изомеризации алканов в присутствии хлористого алюминия.

В 50-е годы началось внедрение процессов высокотемпературной изомеризации алканов в газовой фазе на твердых бифункциональных алюмоплатиновых катализаторах. Использование новых катализаторов упростило технологию процессов и устранило проблемы, связанные с сильной коррозией аппаратуры под действием хлористого алюминия.

Отечественный процесс высокотемпературной изомеризации алканов C_6-C_8 на бифункциональном катализаторе ИП-62 был реализован в 1969 г. (на основе исследований Н. Р. Бурснан, Ю. А. Битепак, Г. Н. Маслянского и их сотрудников). С 1959 г. в промышленности используются (впервые — фирмой УОР бифункциональные катализаторы низкотемпературной изомеризации алканов C_6-C_8 .

Промышленная изомеризация алкилароматических углеводородов осуществлена в 1955 г. В конце 60-х — начале 70-х годов нашли промышленное применение процессы изомеризации алkenов (для повышения октанового числа компонентов моторного топлива и получения мономеров с заданной структурой).

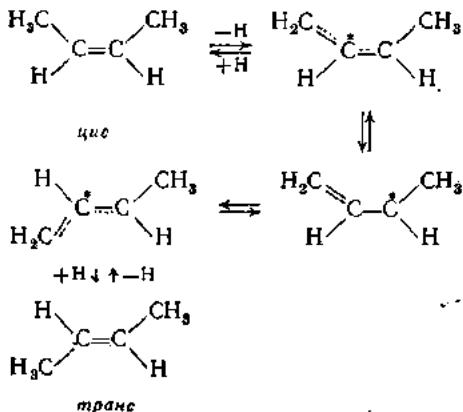
Реакции изомеризации углеводородов и кислородсодержащих соединений имеют большое самостоятельное практическое значение, а также оказывают существенное влияние (в комплексе с другими реакциями) на протекание ряда нефтехимических процессов: риформинг, гидроформилирование, алкилирование, сульфирование, гидрирование и др.

3.2. Изомеризация алkenов

Реакция *цис-транс*-изомеризации возможна у алkenов (олефинов), имеющих не менее четырех атомов углерода, т. е. начиная с бутена. Без катализатора реакция наблюдается при 340—420 °C, в присутствии катализатора — при —80—300 °C. Равновесие реакции при низких температурах смещено в сторону *транс*-изомера.

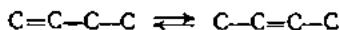
Реакция *цис-транс*-изомеризации сопровождает реакции перемещения двойной связи и скелетной изомеризации алkenов. Катализаторами данной реакции могут быть активный уголь, окись алюминия, а также катализаторы, осуществляющие реакции перемещения двойной связи и структурной изомеризации олефинов.

Реакция цис-транс-изомеризации 2-бутена, возможно, имеет следующий механизм:

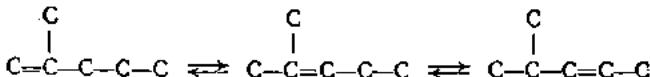


По данному механизму в качестве промежуточного продукта образуется 1-бутилен.

Некаталитическая реакция миграции двойной связи в случае 1-бутилена в 1-пентен наблюдается при 500—700 °C и сопровождается интенсивным крекингом. Катализитическая реакция перемещения двойной связи вдоль цепи осуществляется при 0—450 °C. Различают перемещение двойной связи в неразветвленной цепи:



и в разветвленной:

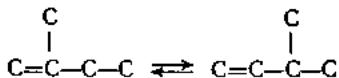


Эта реакция может идти как на гетерогенных, так и на гомогенных катализаторах. Наиболее четко она наблюдается в присутствии серной кислоты, а также солей алюминия, никеля, железа, хрома и кобальта.

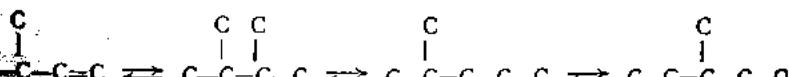
Предполагают, что изомеризация протекает через образование промежуточного π -аллильного комплекса.

Реакция перемещения двойной связи в алканах вдоль цепи наблюдается в ряде процессов, имеющих практическое значение, например при оккосинтезе и полимеризации.

Скелетную изомеризацию алканов подразделяют на изомеризацию без изменения длины основной цепи:



и с изменением:



При этом осуществляется скелетная изомеризация алканов в присутствии кислотных катализаторов: Al_2O_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, H_3PO_4 на носителях, ZnCl_2 , BeO и т. д.

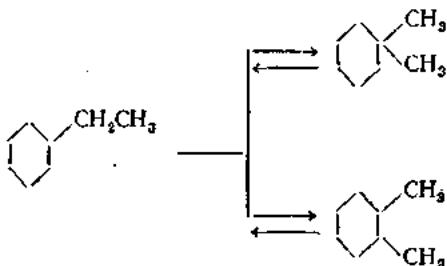
3.3. Изомеризация алкинов и алкадиенов

Реакции изомеризации алкинов и алкадиенов характеризуются большим разнообразием, возможны все виды изомеризации: скелетная, *цис-транс*-, и перемещение двойных и тройных связей, изменение характера связей — переход тройных связей в двойные, реакции циклизации. В чистом виде отдельные разновидности изомеризации алкинов и алкадиенов практически не наблюдаются и часто сопровождаются другими видами изомеризации. Используемые катализаторы аналогичны катализаторам изомеризации алканов.

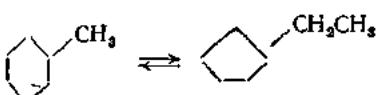
3.4. Изомеризация циклоалканов

Существует три вида изомерии циклоалканов.

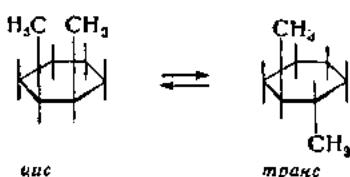
Структурная скелетная изомерия без изменения числа атомов углерода в цикле:



Структурная скелетная изомерия с изменением цикла:



Пространственная геометрическая, или *цис-транс*-изомерия:

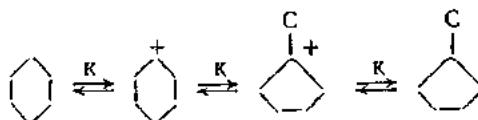


Для реакции изомеризации циклогексана в метилцикlopентан на основе экспериментальных данных А. В. Фростом предложено уравнение для расчета константы равновесия реакции, которое хорошо согласуется с опытом:

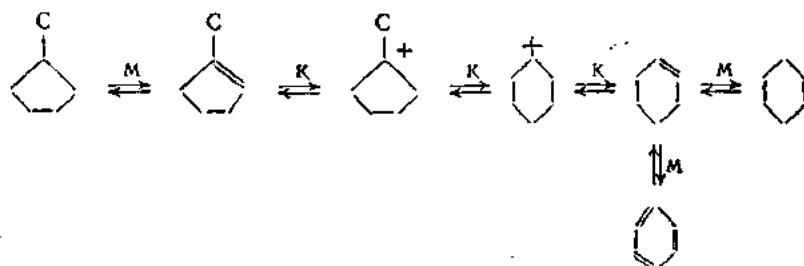
$$\lg K_p = -\frac{935}{T} + 2,362 \pm 0,08$$

Экспериментально установлено, что кажущаяся константа скорости этой реакции на гетерогенном катализаторе уменьшается по мере увеличения парциального давления водорода. При этом логарифм константы скорости находится в линейной зависимости от парциального давления водорода (рис. 3.1). (Исследования проводились на вольфрам-сульфидном катализаторе).

Механизм изомерных превращений циклоалканов близок к механизму изомеризации алканов. В присутствии кислотных катализаторов при 0—140 °С процесс изомеризации сопровождается образованием карбкатионов:

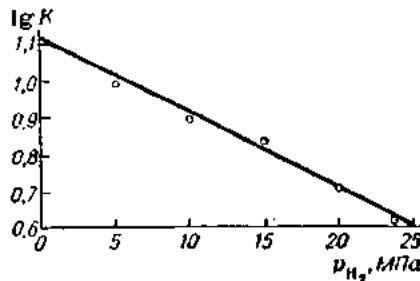


На бифункциональных катализаторах при 240—420 °С в качестве промежуточных соединений на металлических (гидрирующе-дегидрирующих) центрах образуются циклоалкены, а на кислотных центрах — карбкатионы:



где М — металлические центры, К — кислотные.

Рис. 3.1. Зависимость константы скорости изомеризации циклогексана от парциального давления водорода при 340 °С. Константа K выражена в $(\text{моль}/\text{см}^3)^{0.6} \cdot \text{с}^{-1}$.



На бифункциональных катализаторах при изомеризации циклоалканов в качестве побочных продуктов образуются соединения бензола.

3.5. Изомеризация алканов

Константы равновесия реакций изомеризации алканов C_4 — C_8 , вычисленные на основании спектроскопических данных и данных о свободных энергиях, приведены в табл. 3.1, а равновесные составы смесей изомеров — в табл. 3.2.

Расчетные данные по равновесию изомерных превращений алканов несколько отличаются от экспериментальных (рис. 3.2—3.4). Для пентана при температурах менее 300 °С имеется область существенного расхождения данных (рис. 3.3). Равновесие изомеров пентана следует рассматривать только между пентаном и 2-метилбутаном, так как 2,2-диметилпропан не образуется, поэтому экспериментальное содержание 2-метилбутана на рис. 3.3 следует сравнивать с суммой теоретически рассчитанных равновесных концентраций 2,2-диметилпропана и 2-метилбутана. При низких температурах в равновесной смеси гексанов преобладают диметилзамещенные структуры, особенно обладающий более низким теплосодержанием 2,2-диметилбутан (рис. 3.4).

Таблица 3.1

Константы скорости реакций изомеризации алканов C₄—C₈
 (по расчетным данным Питцера, Россини и Прозена)

Реакции	Температура, К					
	298	400	500	600	800	1000
Бутан ⇌ 2-метилпропан	2,55	1,27	0,84	0,66	0,48	0,39
Пентан ⇌ 2-метилбутан	14,3	6,23	3,86	2,89	2,00	1,59
Пентан ⇌ 2,2-диметилпро- птан	17,1	2,30	0,74	0,37	0,15	0,09
Гексан ⇌ 2-метилпентан	5,34	2,71	1,88	1,45	1,08	0,89
Гексан ⇌ 3-метилпентан	1,88	1,24	0,96	0,82	0,70	0,65
Гексан ⇌ 2,2-диметилбутан	62,6	10,0	3,30	1,58	0,69	0,43
Гексан ⇌ 2,3-диметилбутан	4,05	1,51	0,84	0,56	0,37	0,29
Гептан ⇌ 2-метилгексан	7,52	3,68	2,40	1,71	1,24	1,06
Гептан ⇌ 3-метилгексан	6,18	3,87	2,94	2,36	1,85	1,67
Гептан ⇌ 3-этилпентан	0,49	0,40	0,33	0,29	0,25	0,23
Гептан ⇌ 2,2-диметилпен- тан	33,7	4,73	1,53	0,74	0,31	0,19
Гептан ⇌ 2,3-диметилпентан	29,9	9,57	4,71	2,88	1,55	1,07
Гептан ⇌ 2,4-диметилпен- тан	9,98	2,46	1,09	0,60	0,30	0,21
Гептан ⇌ 3,3-диметилпен- тан	11,2	3,16	1,37	0,80	0,43	0,31
Гептан ⇌ 2,2,3- trimетил- бутан	11,5	2,09	0,74	0,38	0,17	0,11
Октан ⇌ 2-метилгептан	6,21	3,18	2,11	1,60	1,20	0,98
Октан ⇌ 3-метилгептан	4,20	2,92	2,27	1,90	1,59	1,44
Октан ⇌ 4-метилгептан	1,25	0,92	0,74	0,61	0,52	0,48
Октан ⇌ 3-этилгексан	1,37	1,16	0,93	0,75	0,60	0,55
Октан ⇌ 2,2-диметилгексан	14,3	3,01	1,13	0,51	0,26	0,17
Октан ⇌ 2,3-диметилгексан	0,85	0,56	0,43	0,35	0,30	0,28
Октан ⇌ 2,4-диметилгексан	9,53	3,57	1,82	1,12	0,66	0,53
Октан ⇌ 2,5-диметилгексан	15,8	4,20	1,77	0,96	0,46	0,33
Октан ⇌ 3,3-диметилгексан	5,11	1,73	0,83	0,50	0,29	0,22
Октан ⇌ 3,4-диметилгексан	0,25	0,18	0,14	0,12	0,11	0,10
Октан ⇌ 2,3-метилэтилпен- тан	0,20	0,17	0,15	0,13	0,12	0,12
Октан ⇌ 3,3-метилэтилпен- тан	0,35	0,21	0,14	0,10	0,078	0,072
Октан ⇌ 2,2,3- trimетил- пентан	1,08	0,38	0,19	0,11	0,065	0,052
Октан ⇌ 2,2,4- trimетил- пентан	5,48	1,28	0,49	0,25	0,12	0,084
Октан ⇌ 2,3,3- trimетил- пентан	0,53	0,27	0,17	0,12	0,085	0,076
Октан ⇌ 2,3,4- trimетил- пентан	0,73	0,35	0,21	0,14	0,094	0,080
Октан ⇌ 2,2,3,3- тетраме- тилбутан	0,29	0,057	0,020	0,010	0,0053	0,0036

Таблица 3.2

Равновесные составы смесей изомеров алканов C_4 — C_8
 (по расчетным данным Питцера, Россини и Прозена)

Углеводороды	Температура, К					
	298	400	500	600	800	1000
Бутан	28,0	44,0	54,0	60,0	68,0	72,0
2-Метилпропан	72,0	56,0	46,0	40,0	32,0	28,0
Пентан	3,0	11,0	18,0	24,0	32,0	37,0
2-Метилбутан	44,0	65,0	69,0	67,0	63,0	59,0
2,2-Диметилпропан	53,0	24,0	13,0	8,7	4,8	3,4
Гексан	1,3	6,1	13,0	19,0	26,0	31,0
2-Метилпентан	7,1	16,0	24,0	27,0	28,0	27,0
3-Метилпентан	2,5	7,5	12,0	15,0	18,0	20,0
2,2-Диметилбутан	84,0	61,0	41,0	29,0	18,0	13,0
2,3-Диметилбутан	5,4	9,2	10,5	10,4	9,6	8,8
Гептан	0,9	3,2	6,2	9,2	14,0	17,0
2-Метилгексан	6,8	12,0	15,0	16,0	17,0	18,0
3-Метилгексан	5,6	13,0	18,0	22,0	26,0	29,0
3-Этилпентан	0,4	1,3	2,0	2,7	3,5	3,9
2,2-Диметилпентан	30,0	15,0	10,0	6,8	4,4	3,3
2,3-Диметилпентан	27,0	31,0	29,0	27,0	22,0	18,0
2,4-Диметилпентан	9,0	7,9	6,8	5,6	4,3	3,7
3,3-Диметилпентан	10,0	10,0	8,5	7,4	6,1	5,3
2,2,3-Триметилбутан	10,3	6,8	4,6	3,5	2,4	1,9
Октан	1,5	4,0	6,9	9,7	13,0	15,0
2-Метилгептан	9,1	12,5	15,0	15,0	16,0	15,0
3-Метилгептан	6,1	11,6	16,0	18,0	21,0	22,0
4-Метилгептан	1,8	3,7	5,1	5,9	6,9	7,3
3-Этилгексан	2,0	4,6	6,4	7,3	8,0	8,4
2,2-Диметилгексан	21,0	12,0	7,8	5,5	3,5	2,7
2,3-Диметилгексан	1,2	2,2	2,9	3,4	4,0	4,3
2,4-Диметилгексан	14,0	14,0	13,0	11,0	8,7	8,0
2,5-Диметилгексан	23,0	17,0	12,0	9,3	6,1	5,0
3,3-Диметилгексан	7,5	6,9	5,7	4,9	3,8	3,4
3,4-Диметилгексан	0,34	0,72	0,97	1,2	1,4	1,5
2-Метил-3-этилпентан	0,3	0,67	1,0	1,3	1,6	1,8
3-Метил-3-этилпентан	0,51	0,82	0,94	0,97	1,0	1,1
2,2,3-Триметилпентан	1,6	1,5	1,3	1,1	0,86	0,79
2,2,4-Триметилпентан	8,0	5,1	3,4	2,4	1,6	1,3
2,3,3-Триметилпентан	0,77	1,1	1,2	1,2	1,1	1,2
2,3,4-Триметилпентан	1,1	1,4	1,4	1,4	1,2	1,2
2,2,3,3-Тетраметилбутан	0,42	0,23	0,14	0,1	0,07	0,06

Рис. 3.2. Равновесный состав бутанов:

1 — расчет; 2 — эксперимент.

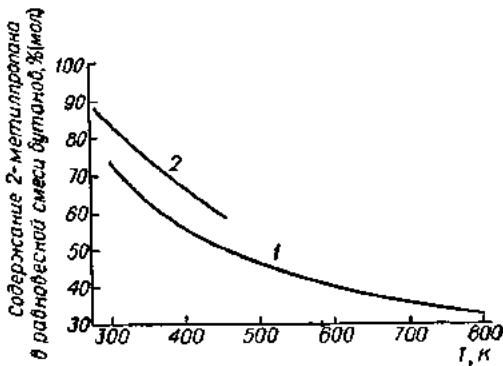


Рис. 3.3. Равновесный состав пентанов:

1 — расчет; 2 — эксперимент.

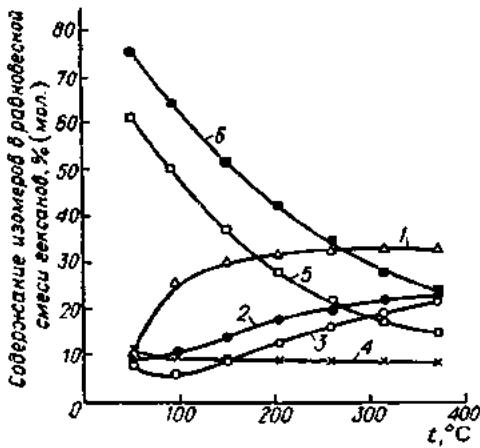
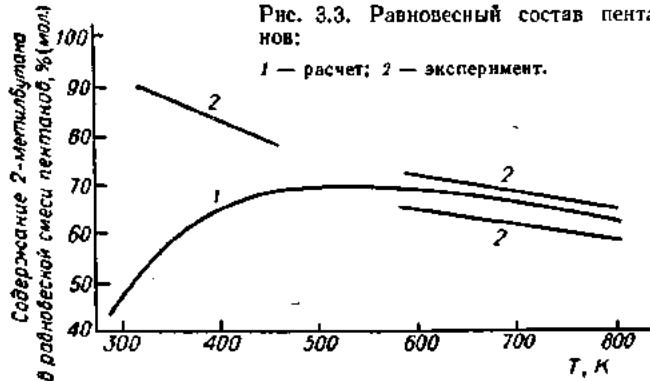
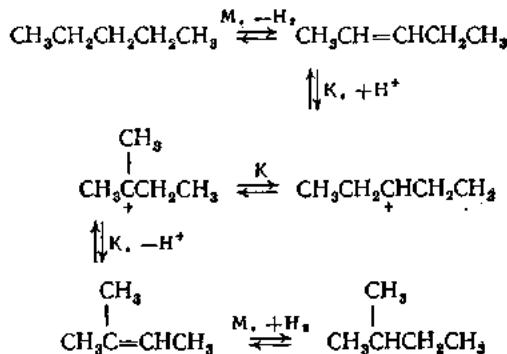


Рис. 3.4. Равновесный состав гексанов:

1 — 2-метилпентан; 2 — 3-метилпентан; 3 — гексан; 4 — 2,3-диметилбутан; 5 — 2,2-диметилбутан (эксперимент); 6 — 2,2-диметилбутан (расчет).

Реакция изомеризации алканов осуществляется как в присутствии катализаторов, так и без них (термически). Процесс термической изомеризации протекает по радикальному механизму.

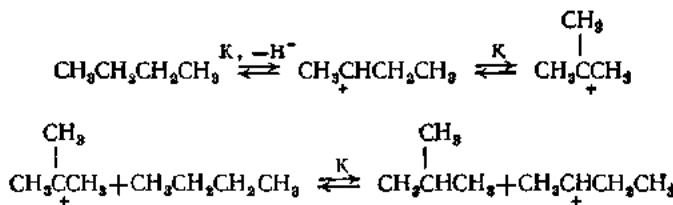
На основании кинетических данных механизм изомерных превращений алканов на алюмоплатиновом катализаторе может быть описан следующей схемой:



где М — металлические центры, К — кислотные.

В случае изомеризации на цеолитах реакция протекает как с образованием алканов в качестве промежуточных соединений, так и без их образования.

Механизм низкотемпературной изомеризации, осуществляемой на бифункциональных кислотных катализаторах, следующий:



где К — кислотные центры.

Схема и относительные скорости изомерных превращений гексанов при 100 °С в присутствии хлористого алюминия:

Гексан	
1,8	0,7
<hr/>	
2-метилпентан	$\xrightleftharpoons[150]{\quad}$ 3-метилпентан
<hr/>	
6,0	3,9
<hr/>	
2,3-диметилбутан	
0,8	0,04
<hr/>	
2,2-диметилбутан	

3.6. Изомеризация ароматических углеводородов

В нефтехимической промышленности нашли широкое применение процессы изомеризации алкилароматических углеводородов C_8 , позволяющие увеличить ресурсы α - и μ -ксилола — ценного сырья для производства полиэфирных волокон, смол, лаков.

Равновесные концентрации полиметиленбензолов мало меняются в интервале обычных температур каталитической изомеризации, т. е. 200—550 °C (табл. 3.3).

Таблица 3.3
Расчетные равновесные концентрации полиметиленбензолов

Temperatura, K	Состав равновесной смеси, % (мол.)		
	α -Ксилол	μ -Ксилол	λ -Ксилол
500	21,2	54,7	24,1
600	22,9	53,3	23,8
700	24,4	52,2	23,4
800	25,6	51,3	23,1
	1,2,3-Триметиленбензол	1,2,4-Триметиленбензол	1,3,5-Триметиленбензол
600	13,7	62,3	24,0
700	15,0	62,5	22,5
800	16,5	62,5	21,0
	1,2,3,4-Тетраметиленбензол	1,2,3,5-Тетраметиленбензол	1,2,4,5-Тетраметиленбензол
573	14,7	50,8	34,5
623	15,8	50,9	33,3
673	16,7	51,0	32,3

При изомеризации алкилароматических углеводородов C_8 на катализаторах, позволяющих изомеризовать этилбензол, получается смесь четырех изомеров, расчетные равновесные концентрации которых в зависимости от температуры приведены на рис. 3.5.

Изомеризация алкилароматических углеводородов обычно сопровождается их диспропорционированием. Изменение температуры в пределах, обычных для каталитической изомеризации, мало влияет на равновесный состав продуктов диспропорционирования (табл. 3.4).

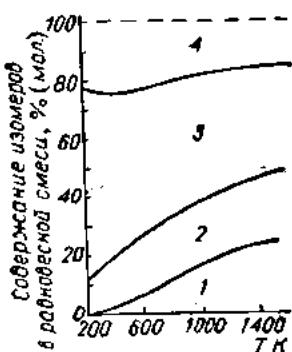
Таблица 3.4
Расчетные равновесные концентрации продуктов диспропорционирования μ -ксилола

Temperatura, K	Состав равновесной смеси, % (мол.)		
	μ -Ксилол	Толуол	1,2,4-Триметиленбензол
500	37,2	31,4	31,4
600	37,0	31,5	31,5
700	36,4	31,8	31,8
800	36,2	31,9	31,9

Повышение давления и наличие водорода не влияют на состояние термодинамического равновесия реакций изомеризации и диспропорционирования. Однако под давлением водорода могут протекать реакции гидрирования ароматических углеводородов (рис. 3.6). Чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования продуктов изомеризации, в случае необходимости в сырье добавляют продукты диспропорционирования и гидрирования алкилароматических углеводородов.

Рис. 3.5. Содержание изомеров в равновесной смеси ароматических углеводородов C_8 в зависимости от температуры, °К (мол.-%):

1 — область концентраций этилбензола; 2 — о-ксилола; 3 — м-ксилола; 4 — п-ксилола.



Изомеризация алкилароматических углеводородов является мономолекулярной реакцией первого порядка по углеводороду, а диспропорционирование — второго порядка. Снижение парциального давления алкилароматических углеводородов C_8 (разбавление парами воды, водородом) уменьшает скорость побочной реакции — диспропорционирования — в большей степени, чем скорость изомеризации.

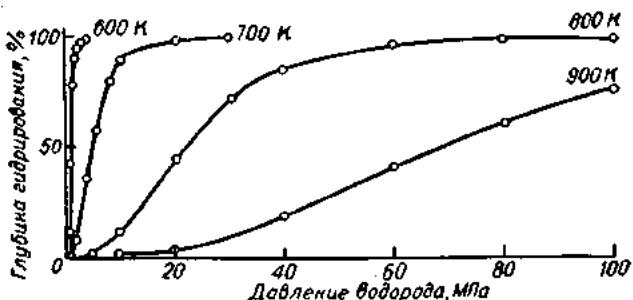


Рис. 3.6. Расчетная зависимость равновесной глубины гидрирования м-ксилола от давления водорода при 600—900 К.

Из м-ксилола приблизительно с одинаковой скоростью образуются о- и п-ксилол, из п- и о-ксилола с максимальной скоростью образуется м-ксилол. В частности при изомеризации на алюмосиликатном катализаторе при 0,1 МПа и 500 °С (при допущении, что диспропорционированию подвергаются только диметилбензолы, а этилбензол крекируется с образованием бензола и этилена) относительные скорости превращения составляют:

о-Ксилол	\rightarrow	п-Ксилол	...	1,0
п-Ксилол	\rightarrow	о-Ксилол	...	1,1
м-Ксилол	\rightarrow	о-Ксилол	...	2,7
м-Ксилол	\rightarrow	п-Ксилол	...	3,5
о-Ксилол	\rightarrow	м-Ксилол	...	5,4
п-Ксилол	\rightarrow	м-Ксилол	...	7,9
Диспропорционирование диметилбензолов	0,7
Крекинг этилбензола	0,4

Каждущиеся энергии активации реакций изомеризации индивидуальных диметилбензолов на алюмосиликатном катализаторе при 300—500 °С близки и равны около 84 кДж/моль.

Для цеолитовых катализаторов NaCaX , NaMgX , NaCaY , NaMgY , NaCeY , NaHY величина каждой из энергий активации не зависит от мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (силликатного модуля) в цеолите, степени замещения катиона щелочного металла, природы катиона, введенного ионным обменом. Однако увеличение степени замещения щелочного металла в цеолите приводит к возрастанию кажущейся константы скорости реакции (табл. 3.5).

Таблица 3.5

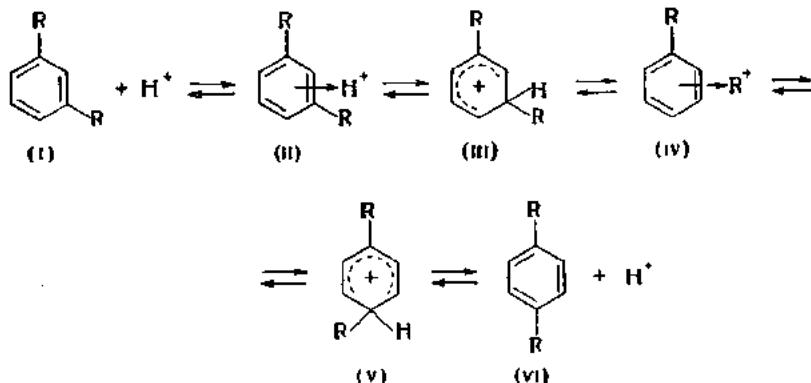
Влияние глубины ионного обмена
на катализитические свойства цеолита NaHY
в реакции σ -ксилол \rightarrow m -ксилол

Цеолит прокален ~ при 500 °С.

Степень удаления катионов Na^+ , %	Каждущаяся константа скорости реакции при 400 °С, ммоль/(кг кат. · Па · с)	Каждущаяся энергия активации, кДж/моль
13,9	2,5	101,0
24,8	4,5	98,5
36,9	15,9	101,0
44,0	16,1	101,0
59,0	30,8	102,0
66,5	34,7	102,0

Изомерные превращения алкилароматических углеводородов могут заключаться в миграции заместителей по ароматическому кольцу или в укорочении боковой цепи и введении ее фрагментов в качестве заместителей в кольце.

Для миграции алкильных заместителей по ароматическому кольцу предложен механизм внутримолекулярного перераспределения алкильных групп с промежуточным образованием соответствующих арилкатионов (в форме σ - и π -комплексов), например для изомеризации m -ксилола в σ -ксилол:

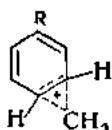


(R = группа CH_3)

Скорость всего процесса изомеризации определяется перемещением алкильной группы в σ -комплексе (III), для которого предложено два механизма:

I) изображенный на схеме переход мигрирующей группы в состояние π -связанности — с образованием локализованного (нелокализованного) π -комплекса (IV);

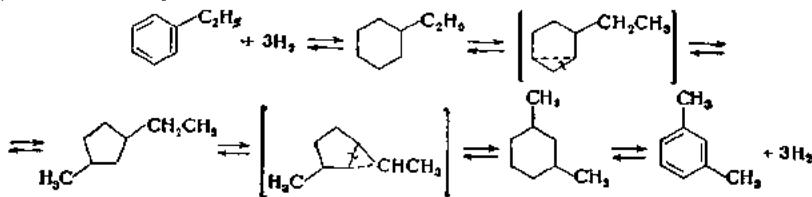
2) через образование неклассического карбкатиона вида



непосредственное превращение σ -комплекса (III) в σ -комплекс (V).

В обоих случаях мигрирующая группа несет некоторый положительный заряд, и поэтому легкость ее перемещения возрастает с увеличением устойчивости соответствующего карбкатиона. Ступенчатость миграции алкильной группы (1,2-сдвиг) доказана для толуола и метилинафталина методом меченых атомов.

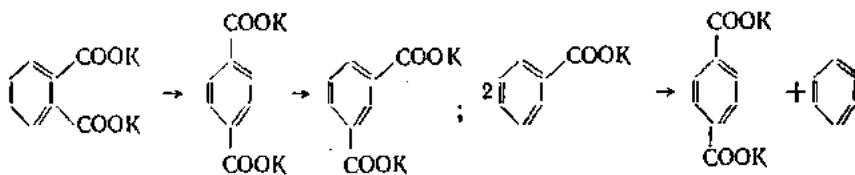
Для реакции укорочения боковой цепи алкилароматических углеводородов и введения ее фрагментов в качестве заместителей в ароматическое кольцо необходимы бифункциональные катализаторы, обладающие как изомеризующей, так и гидрирующей активностью. Для изомеризации этилбензола в *m*-ксилол предложен следующий механизм:



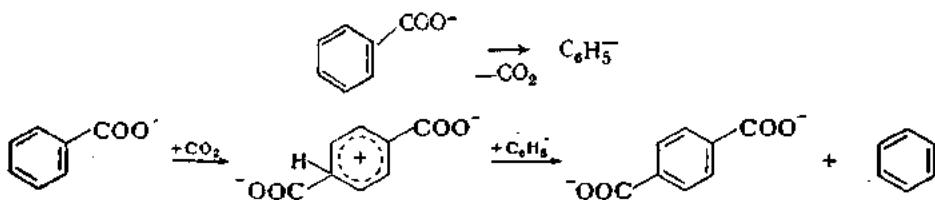
3.7. Изомеризация кислородсодержащих соединений

Получение ряда ценных кислородсодержащих веществ основано на реакции изомеризации.

Процесс получения терефталевой кислоты высокой степени чистоты из калиевых солей фталевой, изофталевой и бензойной кислот протекает по схеме:

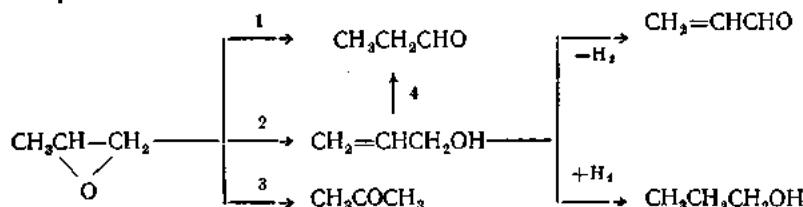


Эти реакции происходят в присутствии катализаторов при 400—430 °C в среде углекислого газа. Данные о равновесии и скорости реакций в литературе отсутствуют. В результате исследований, проведенных в атмосфере двуокиси углерода с меченым атомом, установлено, что процесс протекает путем отщепления CO_2 и последующего карбоксилирования ароматического ядра, которому способствует положительный индуктивный эффект карбоксилатного иона:



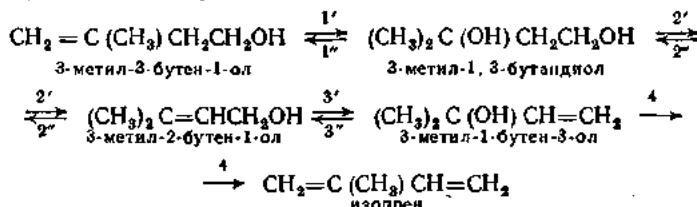
Ввиду слабой электрофильной активности двуокиси углерода терсфталевая кислота образуется лишь при высокой температуре.

Изомеризация оксида пропилена в аллиловый спирт в жидкой или газовой фазе протекает по схеме:



Реакции 1–3 экзотермические: $-\Delta H = 33,2$; 102 и 130 кДж/моль соответственно. Сведений о кинетике процесса в литературе нет.

Изомеризация 3-метил-3-бутил-1-ола (изобутенилкарбинол) в 3-метил-1-бутил-3-ол (диметилвинилкарбинол) в кислой среде протекает в несколько стадий:



Основные сведения о скоростях указанных реакций приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

**Относительные скорости и энергии активации реакций
в системе изоамиленовые спирты—
3-метил-1,3-бутандиол—вода при 100 °C**

Реакция	Относительная скорость	Энергия активации, кДж/моль
1'	153	105,3 *
1''	6	—
2'	1	—
2''	27	66,6
3'	1275	65,0
3''	426	71,6
4	34	110,1

* Рассчитана по сумме констант скорости реакций

Выводя из системы диметилвинилкарбинол, можно практически полностью превратить в него остальные компоненты смеси.

3.8. Катализаторы изомеризации

Изомеризация алkenов. Катализаторы этих реакций подразделяются на три группы:

Каталлизаторы кислотного типа. В присутствии кислотных катализаторов наблюдаются процессы *цис-транс*-изомеризации, миграции

двойной связи и изомеризации углеродного скелета. Типичными катализаторами этой группы являются серная кислота, алюмосиликат, BF_3 в сочетании с Al_2O_3 . Изомеризация алканов осуществляется как в жидкой фазе при низких температурах, так и в газовой фазе при высоких. Проведение реакций изомеризации в жестких условиях (при температуре более 200 °C) часто сопровождается крекингом, структурными изменениями и полимеризацией.

Катализаторы основного типа. В присутствии основных катализаторов наблюдаются процессы *цис-транс*-изомеризации и миграции двойной связи. Скелетная изомеризация не наблюдается. Типичные катализаторы: щелочные металлы (диспергированные и на носителях), химические соединения щелочных металлов (гидриды, фториды, азиды), металлогорганические соединения. Для подобных катализаторов характерна высокая селективность реакций изомеризации.

Металлические катализаторы. Катализаторы этой группы ускоряют реакции *цис-транс*-изомеризации и миграции двойной связи. Скелетная изомеризация не наблюдается. Типичные катализаторы — металлы VIII группы, нанесенные на активный уголь.

Изомеризация алканов. В зависимости от области осуществления реакции катализаторы изомеризации алканов можно разделить на три группы (табл. 3.7)

Таблица 3.7

Катализаторы и условия осуществления реакций изомеризации алканов

Все реакции проводят в среде водорода.

• Тип изомеризации	Условия осуществления реакции		
	катализатор	температура, °C	давление, МПа
Высокотемпературная, газофазная	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Pt}-\text{F}$ $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Pd}$	320—480 230—380	3—4 2—4
Низкотемпературная газофазная	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Pt}-\text{Cl}$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Pt}-\text{AlCl}_3$	90—220	1—4
Низкотемпературная жидкостная	AlCl_3-HCl $\text{AlCl}_3-\text{SbCl}_3$ $\text{HSbF}_6, \text{HTaF}_6$	60—200 0—90	1,5—2,5 0,5—1

Для изомеризации алканов эффективны катализаторы, обладающие одновременно гидрирующе-дегидрирующей и изомеризующей способностью. Подобные катализаторы получают сочетанием металлов (чаще всего платины, палладия, родия) или окислов металлов (вольфрама, молибдена) с кислыми халькогенидами и цеолитами. Роль гидрирующе-дегидрирующего компонента играют перечисленные металлы и окислы, а кислотного — халькогениды (обычно окись алюминия или алюмосиликаты) и цеолиты. Используемая окись алюминия промотируется хлором или фтором в зависимости от условий ведения процесса.

Наибольшее распространение получили катализаторы, содержащие в качестве дегидрирующего компонента 0,01—2% (масс.) платины или палладия. Носителями бифункциональных катализаторов чаще служат γ -или η -окись алюминия, алюмосиликаты состава 50—95% SiO_2 и 50—5% Al_2O_3 , синтетические цеолиты типа X, Y, M.

Изомеризация циклоалканов. Циклоалканы изомеризуются под действием тех же катализаторов кислотного типа, что и алканы, а также гидроизомеризуются на бифункциональных катализаторах. Условия изомерных превращений циклоалканов в целом близки к условиям изомерных превращений алканов. Идентичны также виды катализитических ядов и промоторов.

Изомеризация ароматических углеводородов. Катализаторами изомеризации алкилароматических углеводородов могут быть галогениды алюминия, фтористые соединения (BF_3), аморфные и кристаллические алюмосиликаты, окись алюминия и алюмосиликаты с нанесенными на них металлами VI и VIII групп. Галогениды

металлов (AlCl_3) и фтористые соединения ($\text{HF}-\text{BF}_3$) из-за их сильного корrodирующего действия в присутствии влаги не нашли широкого применения. В промышленности наиболее распространены катализаторы на основе алюмосиликатов. Реакции изомеризации диметилбензолов на алюмосиликатных катализаторах протекают достаточно глубоко при $350-500^\circ\text{C}$ и сопровождаются реакциями конденсации (коксообразования), диспропорционирования метильных групп, расщепления углеводородов. На алюмосиликатах, не содержащих гидрирующих добавок (Pt), этилбензол не изомеризуется, а вступает в реакции диспропорционирования в крекинга. Хлористый водород, хлорограннические соединения и пары воды увеличивают изомеризующую активность алюмосиликатов. Изомеризация ароматических углеводородов при использовании платиновых катализаторов в присутствии водорода сопровождается реакциями гидрирования, деалкилирования и диспропорционирования ароматических углеводородов, деструкции образующихся цикланов и коксообразования. Удельный вес вышенназванных реакций зависит от типа применяемого катализатора, условий проведения процесса и состава исходного сырья.

Изомеризация кислородсодержащих соединений. Катализаторами изомеризации фталата и изофтальата калия в терефталат калия являются соединения кадмия (фталат, бензоат, окись или карбонат). Меньшей активностью обладают соответствующие соединения цинка.

Специфическим катализатором изомеризации окиси пропилена в аллиловый спирт является фосфорнокислый литьй, используемый в виде суспензии или на носителе. В последнем случае катализатор на $\frac{1}{3}$ по массе состоит из фосфата литья и на $\frac{1}{3}$ — из измельченного активированного асбеста или талька.

Катализаторами изомеризации изобутенилкарбинола в диметилвинилкарбинол являются все вещества кислотного характера, в том числе и твердые кислотные катализаторы. Наименьший выход побочных продуктов — изопрена и эфиров изоамиленовых спиртов — наблюдается в присутствии слабых кислот, например щавелевой.

3.9. Промышленные процессы

Изомеризация алканов. Процессы изомеризации алканов (как перемещение двойной связи, так и изменение скелета) проводят с целью повышения октанового числа продуктов крекинга, в особенности термического, или получения исходных веществ для органического синтеза, обладающих заданными структурой и положением двойной связи. Повышение октанового числа товарного автомобильного бензина в результате процессов изомеризации связано с тем, что октановые числа разветвленных и имеющих двойную связь внутри углеродной цепи алканов на 10—20 пунктов выше, чем у линейных 1-алканов.

На рис. 3.7 представлена технологическая схема процесса изомеризации алканов фракции C_5-C_7 , бензинка термического крекинга ($30-100^\circ\text{C}$). Сыре подают в адсорбер 1, заполненный окисью кремния. Адсорбцию проводят при 137°C и 0,035 МПа. 1-Алкены вытесняют в адсорбере 1 ранее сорбированный нонан, который затем используют в качестве десорбента в аппарате 2. В адсорбере 1 1-алкены отделяют от алканов C_5-C_7 и изоалканов, которые вместе с нонаном поступают в ректификационную колонну 3. Сверху колонны 3 выходят алканы C_5-C_7 и изоалканы, а снизу — нонан, который возвращают в адсорбер 2. Смесь, содержащая алкены C_6-C_7 и нонан, из аппарата 2 поступает в колонну 4. Нонан из куба колонны 4 подают на адсорбцию в аппарат 2, а линейные алканы из верхней части колонны — на изомеризацию в реактор 5. В качестве катализатора используют цеолит типа 5А, процесс осуществляют при 157°C . В продуктах реакции содержится до 90% 2- и 3-алканов. Аппараты 1 и 2 работают полпеременно в режиме сорбции и десорбции с соответствующим переключением потоков. Колонна 7 предназначена для разделения фракций C_6 , C_8 и C_7 .

До изомеризации во фракции C_8 содержится главным образом 1-гексен, а после изомеризации — 97% 2- и 3-гексена и 3% 1-гексена, причем октановое число фракции C_8 повышается в результате с 77 до 91,5 пунктов (и. м.).

В ряде производств синтетического каучука используют изомеризацию положения двойной связи. Например, техническое значение имеют процессы изомери-

зации 2-метил-1-пентена в 2-метил-2-пентен, 4-метил-1-пентена в 4-метил-2-пентен и 2, 3-диметил-1-бутека в 2, 3-диметил-2-бутен.

Получение изопрена из пропилена осуществляется в три стадии.

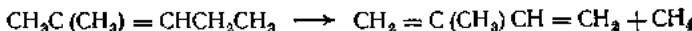
1. Димеризация пропилена с образованием 2-метил-1-пентена:



2. Изомеризация 2-метил-1-пентена в 2-метил-2-пентен:



3. Крекинг 2-метил-2-пентена с образованием изопрена:



На рис. 3.8 представлена технологическая схема получения изопрена из пропилена. Пропиленовую фракцию смешивают с катализатором трипропилалюминием, нагревают до 150—200 °С и при давлении 20 МПа подают в реактор 1. В эвапораторе 2 продукты димеризации разделяются: жидкие катализатор и тяжелые углеводороды возвращают в реактор 1, а пары 2-метил-1-пентена, пропилен и углеводороды $\text{C}_2\text{—C}_4$ направляют на ректификацию в систему колонн 3—6. Из последней колонны очищенный 2-метил-1-пентен поступает в реактор изомеризации 7, где в присутствии катализатора кислотного типа при 250 °С, атмосферном давлении и объемной скорости 0,15—0,5 ч⁻¹ осуществляется вторая стадия процесса. При снижении активности катализатора его подвергают окислительной регенерации в том же аппарате. Селективность превращения 2-метил-1-пентена в 2-метил-2-пентен составляет 99% при степени превращения 68—69%. Из реактора 7 смесь поступает в колонну 8 для отделения непрореагировавшего 2-метил-1-пентена и легких продуктов от 2-метил-2-пентена, который далее подается в реактор 9 на пиролиз. Пиролиз осуществляют при температуре 650—800 °С и времени контакта 0,05—0,3 с в присутствии катализатора и водяного пара. Продукты пиролиза разделяются в колоннах 10—12. Выход изопрена на третьей стадии составляет 45% (масс.) от количества разложенного 2-метил-2-пентена.

Изомеризация алканов. Наибольшее распространение получили низкотемпературные процессы изомеризации алканов на основе бифункциональных катализаторов, которые представляют собой металл (платина, палладий), нанесенный на носитель — окись алюминия, содержащую галоген (чаще фтор или хлор), или цеолиты.

В настоящее время разработаны процессы изомеризации бутана в изобутан, пентана в изопентан, и изомеризации пентан-гексановой фракции.

Изомеризация бутана. В табл. 3.8 дана техническая характеристика зарубежных процессов изомеризации бутана. Процессы фирмы Universal Oil Products (UOP) и British Petroleum (BP) практически не отличаются по

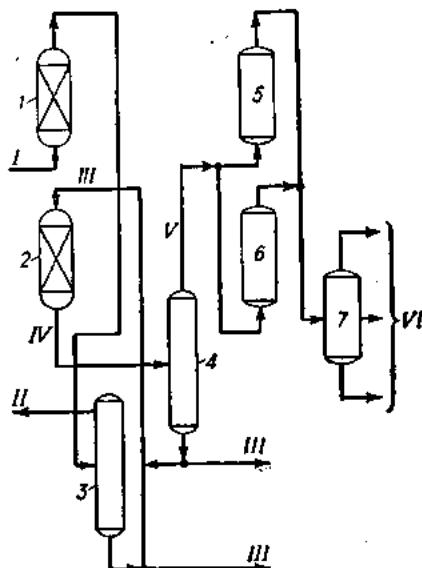


Рис. 3.7. Технологическая схема процесса изомеризации 1-алкенов на цеолитах:

I, 2 — адсорбера; 3, 4, 7 — ректификационные колонны; 5, 6 — реакторы изомеризации;

I — сырье; II — алканы $\text{C}_6\text{—C}_2$ и изоалканы; III — ионан; IV — алкены и ионан; V — линейные алкены $\text{C}_8\text{—C}_2$; VI — продукты изомеризации.

Таблица 3.8

Зарубежные процессы изомеризации бутана

Сведения о процессах	Процесс фирмы			
	УOP (процесс Butamer)	BP	Phillips	Shell Development
Катализатор	Платина на носителе	Платина на носителе	AlCl_3 , сублимированный на боксите и промотированый HCl	Раствор AlCl_3 в SbCl_3
Фазовое состояние смеси реагентов	Газ	Газ	Жидкость	Жидкость
Температура, °C	Нет данных	150—200	Нет данных	50—130
Давление, МПа	», »	1,4—2,8	», »	2,1
Рециркуляция водорода	Есть	Есть	Нет	Нет
Регенерация катализатора	Нет данных	Нет данных	AlCl_3 добавляется к сырью	Нет данных
Выход изобутана, % (об.) (за один проход)	58—60	58—60	Нет данных	60
Выход побочных продуктов, % (масс.)	Небольшие количества $\text{C}_1\text{—C}_3$	1,5% $\text{C}_1\text{—C}_3$, 0,5% C_5	3% C_3 ; 8% C_5	1,5% C_3 ; 3% C_5
Число действующих промышленных установок	15	Нет данных	Нет данных	8

показателям и технологической схеме. В процессах используют коррозионностойкий твердый катализатор, содержащий платину (он отличается длительным сроком службы). Реакцию проводят при невысоких температурах в присутствии водорода. Процесс можно вести как с рециркуляцией бутана, так и без нее. Продукт процесса без рециркуляции содержит почти равновесное количество

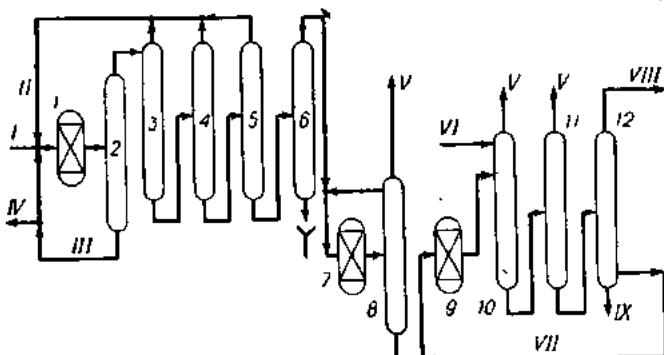


Рис. 3.8. Технологическая схема получения изопрена из пропилена:

I — сырье и катализатор; II — углеводороды $\text{C}_2\text{—C}_4$; III — тяжелые углеводороды и катализатор; IV — поток из системы; V — легкие углеводороды; VI — вода; VII — рециркуляция; VIII — товарный изопрен; IX — тяжелые компоненты.

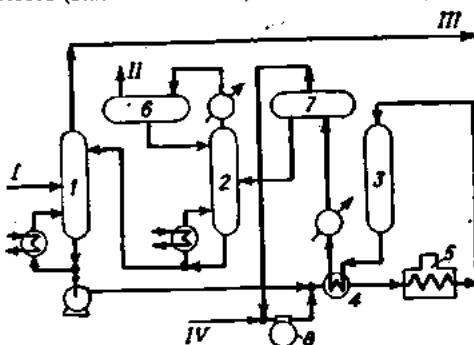
изобутана. Образование кокса на катализаторе незначительно. На рис. 3.9 показана технологическая схема процесса с рециркуляцией бутана. Сырье — бутановую фракцию подают в деизобутанизатор 1, из нижней части которого выходит бутан. Бутан смешивают с водородом, обычно получаемым на установках риформинга, нагревают в теплообменнике 4 и печи 5 и подают в реактор 3, содержащий катализатор. Поток, выходящий из реактора, охлаждают, водород и легкие газы отделяют от жидкости в сепараторе 7 и подают в реактор на повторную изомеризацию. Жидкость стабилизируют в колонне 2, кубовый поток которой, содержащий изобутан, поступает в деизобутанизатор 1. Чистый изобутан отбирается в виде верхнего продукта из колонны 1. Некоторое количество водорода в реакторе 3 расходуется на образование метана, этиана и пропана, а также теряется с газом, выходящим из верхней части колонны 2.

Почти треть от общих капиталовложений на установку мощностью 320 м³/изобутана в сутки составляет стоимость (включая монтаж) колонны деизобутани-

Рис. 3.9. Технологическая схема процесса *Büntemeyer*:

1 — колонна дезобutanизации; 2 — колонна стабилизации; 3 — реактор; 4 — теплообменник; 5 — печь; 6, 7 — газо-жидкостные сепараторы; 8 — циркуляционный компрессор;

I — сырье; II — газ в заводскую топливную сеть; III — изобутан; IV — водород.



зации и ее вспомогательного оборудования. Процесс Butamer обычно комбинируют с процессом алкилирования. В этом случае проектируют только одну такую колонку, обслуживающую обе установки.

Проектные мощности установок Витамер составляют 240—1430 м³/сутки.

Изомеризация пентана. Во ВНИИНЕФТЕХИМе разработан процесс изомеризации пентана с использованием алюмоплатинового катализатора ИП-62 (рис. 3.10). Реакция осуществляется в присутствии водорода или водородсодержащего газа при следующих условиях:

Температура, °С	340—420
Давление, МПа	3,5
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	2,0
Мольевое соотношение водород/пентан	2 : 1

Сыре — пентановую фракцию — подают в ректификационную колонну 1 для отделения углеводородов C_{6+} от пентана, который поступает в колонну азеотропной осушки 2. С верха колонны дистиллят попадает в жидкостной сепаратор 4, где происходит отделение углеводородов от воды. Углеводородный слой подается в качестве флегмы в колонну 2. Вода с растворенными в ней углеводородами поступает в отпарную колонну 3. Отпарку пентана осуществляют острым паром, подаваемым в низ колонны. Осущенный пентан из куба колонны 2 подается на изомеризацию.

В один из двух осушителей 9 подается компрессором 8 водородсодержащий газ, который затем смешивается с пентаном. Смесь водородсодержащего газа и пентана нагревается в теплообменнике до 300 °С за счет теплоты продуктов изомеризации, а затем до 340—420 °С в печи 5. Далее в реакторе б пентан изомеризуется на 50%. Изомеризат охлаждается до 150 °С в теплообменниках и конденсируется в холодильнике 7. Нескondенсировавшийся водородсодержащий газ поступает на компримирование. Жидкий конденсат, предварительно нагретый до 90 °С, подают на ректификацию в колонну 11 для удаления легких углеводородов. Легкие продукты удаляют из системы, а изопентан-пентановая фракция

поступает в ректификационную колонну 12 для выделения изопентана. Непрореагировавший пентан возвращается на изомеризацию в реактор 6. Товарный изопентан с верха колонны 12 поступает на склад.

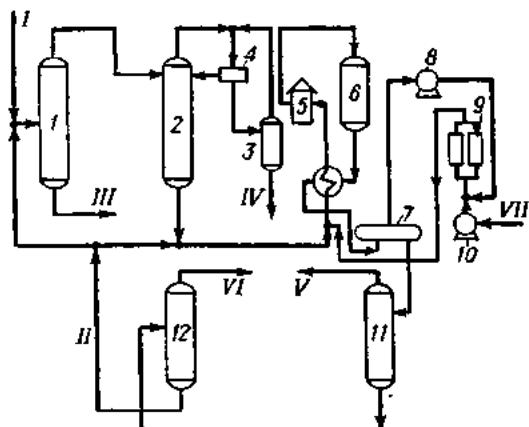


Рис. 3.10. Технологическая схема процесса изомеризации пентана:

I — колонна отделения C_{4+} ; 2 — колонна азеотропной осушки; 3 — отпарная колонна; 4 — жидкостный сепаратор; 5 — печь; 6 — реактор; 7 — ходильник; 8 — циркуляционный компрессор; 9 — осушитель; 10 — газосифон для подпитки свежего водородсодержащего газа; 11 — колонна стабилизации; 12 — колонна выделения изопентана.

I — пентан; II — рецикл пентана; III — тяжелые углеводороды; IV — вода; V — газ в топливную сеть; VI — изопентан; VII — водород или водородсодержащий газ.

Процесс имеет следующие расходные показатели на 1 т изопентана:

Пентана, т	1,06
Катализатора ИП-62, кг	0,03
Цеолита NaX , кг	0,04
Водорода, м ³	0,06
Теплоэнергии, ГДж	5,05
Электроэнергии, кВт·ч	45,0
Обратной воды, тыс. м ³	0,07

Изомеризация пентан-гексановой фракции. В табл. 3.9 и 3.10 сопоставляются высокотемпературные процессы изомеризации пентан-гексановой фракции.

Таблица 3.9

Высокотемпературные процессы изомеризации пентан-гексановой фракции

Сведения о процессе	Процесс фирмы		
	Pure Oil (процесс Isomerat)	UOP (процесс Penex)	Atlantic Refining (процесс Penta-fin)
Катализатор	Металл на носителе	Платина на носителе	Платина на алюмосиликате
Температура, °С	426	315—482	426—482
Давление, МПа	5,2	2,1—6,9	1
Рециркуляция водорода	Есть	Есть	Есть
Регенерация катализатора	>	Не нужна	>
Выход:			
изомеров (за один проход)	Близок к равновесному		Равновесный
побочных продуктов, % (масс.)	Нет данных	1—2% $C_1—C_4$	1% $C_1—C_4$
Число действующих промышленных установок	> >	6	Нет данных

Таблица 3.10

Низкотемпературные процессы изомеризации пентан-тексановой фракции

Сведения о процессе	Процесс фирмы		
	Shell Develop- ment	BP	UOP (процесс Penex)
Катализатор	Раствор AlCl_3 в SbCl_3	Твердый би-функциональный $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cl}$	Твердый би-функциональный $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlCl}_3$
Температура, °С	50—130	90—160	120—200
Давление, МПа	2,1	1,2—5,0	1,4—6,9
Рециркуляция водорода	Есть	Есть	Есть
Подача $\text{HCl} (\text{CCl}_4)$	»	»	»
Фазовое состояние смеси реагентов	Жидкость	Газ	Нет данных
Регенерация катализатора	Не нужна	Есть	Нет
Содержание изомеров в катализате, % (масс.): изопентана во фракции C_5	75	74—75	72—75
2,2-диметилбутана во фракции C_6	36	25—30	26—31
Выход побочных продуктов, % (масс.)	Комплекс AlCl_3 -углеводороды, 1% C_1-C_4 ; 3% высококипящих углеводородов (C_{1+})	0,5% C_1-C_4	0,5% C_1-C_4
Число действующих промышленных установок	Нет данных	7	17

Процесс фирмы BP предназначен для получения высокооктановых компонентов автомобильного бензина.

Процесс осуществляется в атмосфере водорода при мольном отношении углерод/водород 1,5 : 1, объемной скорости подачи жидкого сырья (без рециркулята) 2 ч^{-1} . Выход жидкого продукта 99% (масс.).

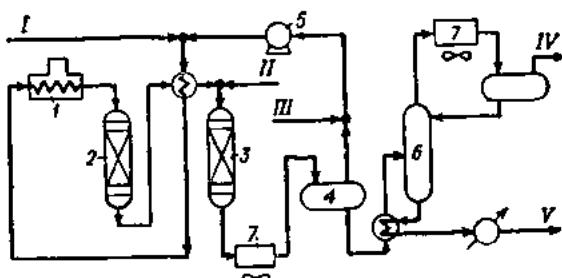


Рис. 3.11. Технологическая схема процесса изомеризации пентан-тексановой фракции фирмы British Petroleum:

I — печи 2, 3 — реакторы; *4* — газо-жидкостной сепаратор; *5* — водородный компрессор; *6* — стабилизационная колонна; *7* — воздушные холодильники;
I — сырье; *II* — добавки органического хлорида; *III* — добавочный водородсодержащий газ; *IV* — легкие углеводороды на щелочную промывку и в сеть топливного газа; *V* — продукт.

Таблица 3.11

Характеристика сырья и нестабильного продукта изомеризации

Показатели	Процесс с использованием					
	Пентановой фракции		пентан-гексановой фракции		гексановой фракции	
	сырье	продукт	сырье	продукт	сырье	продукт
Состав, % (масс.):						
C ₁ —C ₄	—	0,5	—	0,5	—	0,5
изопентан	7,0	76,0	1,0	30,0	—	0,5
пентан	91,0	21,0	39,5	10,5	—	—
2,2-диметилбутан	—	1,0	0,5	21,5	0,5	35,5
2,3-диметилбутан	0,5	0,5	2,5	4,5	3,5	9,0
цикlopентан	—	Следы	2,0	1,5	2,0	1,5
2-метилпентан	0,5	0,5	14,5	16,0	25,0	27,0
3-метилпентан	0,5	0,5	11,5	9,0	20,0	15,0
гексан	0,5	—	26,0	5,0	44,5	8,5
метилцикlopентан	—	—	1,5	1,0	3,0	1,0
циклогексан	—	—	1,0	0,5	1,5	1,0
Октановое число						
исследовательский метод:						
без ТЭС	64	85,1	60,0	83,6	56,8	80,9
с 0,66 мл ТЭС/л	85,5	99,2	82,8	97,8	—	95,7
моторный метод:						
без ТЭС	—	—	58,6	81,8	55,4	80,4
с 0,66 мл ТЭС/л	85	99,5	81,9	100,0	—	97,5

В качестве сырья могут использоваться пентановая, гексановая или смеси обеих фракций (табл. 3.11). Сырье подвергают гидроочистке от сернистых соединений и осушки. Технологическая схема процесса представлена на рис. 3.11. Подготовленное сырье смешивают с водородом, нагревают в печи 1 и направляют в реактор 2, где происходит насыщение ароматических и алкеновых компонентов и изомеризация линейных алканов в изоалканы. Продукты реакции, охлажденные в теплообменнике, направляются в реактор 3, в котором изомеризация завершается при более низкой температуре, чем в реакторе 2. Продукты реакции снова охлаждают, и затем в сепараторе высокого давления 4 отделяют жидкий продукт от циркулирующего газа. Газ из сепаратора 4 возвращают в реактор 2. Жидкий продукт поступает в стабилизационную колонну 6 (или колонну ректификации — в случае изомеризации пентана). Кубовый поток из колонны 6 подают на защелачивание раствором соды, после чего получают готовый продукт.

В табл. 3.11 дается характеристика нестабильного продукта до стабилизации.

Катализатор данного процесса изомеризации обладает высокой активностью и селективностью, отличается значительной долговечностью и возможностью регенерации в реакторе. Для поддержания постоянного уровня активности и селективности катализатора в сырье добавляют хлорогранитические соединения. Работа катализатора не вызывает значительной коррозии аппаратуры, скорость коррозии составляет 0,0013 мм/год. Промышленные установки изготавливают из углеродистой стали.

В некоторых случаях выделение линейных алканов из контактного газа изомеризации осуществляют с помощью молекулярных сит. Ниже представлены составы (в масс. %) изомеризата до выделения алканов (I) и после выделения (II):

	I	II
Изобутан	0,2	0,2
Бутан	0,3	—
Изопентан	33,4	38,2

Пентан	13,5	1,8
2,2-Диметилбутан	16,1	19,8
2,3-Диметилбутан	4,9	5,6
Циклопентан	1,1	1,6
2-Метилпентан	14,2	18,0
3-Метилпентан	7,7	9,8
Гексан	4,8	0,4
Метилциклогексан	1,9	2,4
Циклогексан	1,9	2,2

Ниже приводятся экономические показатели установки изомеризации пентан-гексановой фракции мощностью по сырью 1590 м³/сутки:

Удельные капиталовложения, включая начальную загрузку катализатора, долл./м ³ сырья	943,5
Расход катализатора и реагентов, долл./м ³ сырья	0,157
Энергозатраты на 1 м ³ сырья:	
электроэнергия (включая воздушное охлаждение), кВт·ч	8,8
топливо, МДж	362,4
водяной пар, кг	71,0

Для получения высокооктанового топлива путем изомеризации пентановой, гексановой и пентан-гексановой фракций предназначен процесс Ренек. Первая установка была пущена в 1969 г. В 1977 г. использовалось 17 установок процесса, еще несколько находились в стадии строительства и проектирования. Изомеризация осуществляется в присутствии водорода и гетерогенного бифункционального

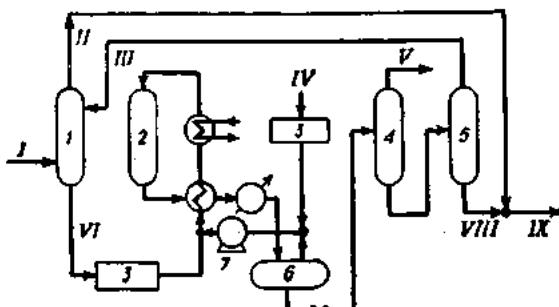


Рис. 3.12. Схема процесса изомеризации Ренекс

I — колонна для отгонки изопентана; 2 — реактор; 3 — осушители; 4 — стабилизационная колонна; 5 — колонна для отгонки пентана; 6 — газо-жидкостной сепаратор; 7 — циркуляционный компрессор;
 I — сырье (пентан-гексановая фракция); II — изопентан; III — пентан; IV — добавочный водород; V — легкие углеводороды; VI — пентан и гексан; VII — циркулирующий водород; VIII — гексан и его изомеры; IX — продукт процесса.

катализатора, содержащего платину. Процесс проводят при давлении водорода 1,4–6,9 МПа и температуре 120–200 °C. В качестве сырья используют в основном прямогонные фракции C₅, C₆, C₆–C₈, рафинат C₈ с установок селективной экстракции риформинг-бензинов. Процесс предусматривает подготовку сырья — гидроочистку и сушку.

Технологическая схема процесса (вариант изомеризации фракции C_6-C_8 с рециркуляцией пентана) приведена на рис. 3.12. Сырье, подвергнутое гидроочистке и осушеннное, подают в колонну 1, где от него отгоняют изопентан. Пентан и гексан выводят из куба колонны, осушают, смешивают с циркулирующим газом, содержащим водород, подогревают и пропускают над катализатором в реакторе 2. В качестве промотора используют хлорорганические соединения, непрерывно добавляемые к сырью в количестве десяти тысячных долей процента.

Разложение хлорогранических соединений на катализаторе приводит к образованию хлористого водорода и нанесению хлора на носитель. Поток из реактора охлаждают и направляют в сепаратор высокого давления 6. Для компенсации расхода водорода на незначительный гидрокрекинг и потери осуществляют подпитку водорода, осушенного цеолитами в аппарате 3. Циркулирующий водородсодержащий газ из сепаратора 6 возвращается в реактор. Жидкий продукт, выходящий из сепаратора 6, стабилизируют в колонне 4, удаляя легкие компоненты, образующиеся в небольшом количестве в результате гидрокрекинга и попадающие с добавочным водородом. Хлористый водород, который выходит вместе с газом стабилизации, нейтрализуется затем в скруббере щелочной промывки. Необходимости в отдельном оборудовании для извлечения и циркуляции образующегося хлористого водорода, в отличие от других процессов, не имеется. После отделения пентана в колонне 5 получают готовый продукт — смесь изопентана (половину колонны 1) гексана и его изомеров. Изомеризация фракции C_5-C_6 позволяет повысить ее октановое число по исследовательскому методу без ТЭС до 80—83 (без рециркуляции пентана и гексана) и до 91—92 пунктов (с рециркуляцией). Выделение пентана и гексана проводят, используя адсорбцию на молекулярных ситах и ректификацию.

Катализатор производится фирмой УОР и продается в готовом виде для использования в полностью активированном состоянии. Процесс изомеризации ведется при условиях, дающих приближение к термодинамическому равновесию, при этом значительной дезактивации катализатора не происходит. Из-за отсутствия влаги коррозия установки не наблюдается, несмотря на наличие небольших количеств хлористого водорода. Это позволяет строить установки целиком из углеродистой стали.

Ниже приводятся экономические показатели установки изомеризации фракции C_5-C_6 мощностью по сырью 1270 $m^3/\text{сутки}$:

Капиталовложения, тыс. долл.	2545
в том числе первоначальная загрузка катализатора (по цене 49,5 долл./кг)	335
Эксплуатационные расходы, долл./сутки	953
в том числе	
катализатор и реагенты	240
электроэнергия (0,8 цент/кВт·ч)	70
топливо (4,18 долл./ГДж)	180
охлаждающая вода ($\Delta t = 17^\circ\text{C}$, 0,53 цент/м 3)	48

Процесс Xysomer разработан фирмой Shell и представляет собой газофазную изомеризацию пентана, гексана или их смеси, осуществляемую на гетерогенном бифункциональном катализаторе. Процесс реализован в 1970 г. при следующих условиях:

Температура, $^\circ\text{C}$	230—290
Давление водорода, МПа	1,4—3,5
Объемная скорость подачи сырья, ч^{-1}	1—3
Мольное соотношение водород/углеводород	1 : 4

В качестве катализатора используется высокодисперсный благородный металл, нанесенный на активированный цеолит с очень низким содержанием натрия. Катализатор не дезактивируется в присутствии влаги. Сыре подвергают гидроочистке, чтобы исходная пентан-гексановая фракция содержала до 0,001—0,002% (масс.) серы. Сыре может содержать также до 0,005% (масс.) воды, несколько процентов бензола и 2—4% углеводородов C_{7+} . Сыре после гидроочистки смешивается с водородом, проходит теплообменник, затем печь, где нагревается до необходимой температуры и попадает в реактор. После охлаждения и отделения водорода жидкий продукт поступает на стабилизацию. В процессе Xysomer получают продукт с октановым числом 80,5—82,1 по исследовательскому методу без ТЭС. Ниже приведены типичные составы исходного сырья и продукта процесса Xysomer, а также их октановые числа.

Состав, % (масс.):	Сырец	Продукт
бутан	0,7	1,8
изопентан	29,3	49,6
пентан	44,6	25,1
2,2-диметилбутан	0,6	5,0
2,3-диметилбутан	1,8	2,2
2-метилпентан	18,9	11,3
гексан	6,7	2,9
Октановое число (исследовательский метод, без ТЭС)	73,2	82,1

Система TIP. В случаи изомеризации фракции C_5-C_8 часто используют систему TIP, представляющую собой объединение процесса Кусомет и процесса разделения углеводородов на молекулярных ситах. При использовании для разделения процесса Isosifl возможно получение продукта, имеющего октана-

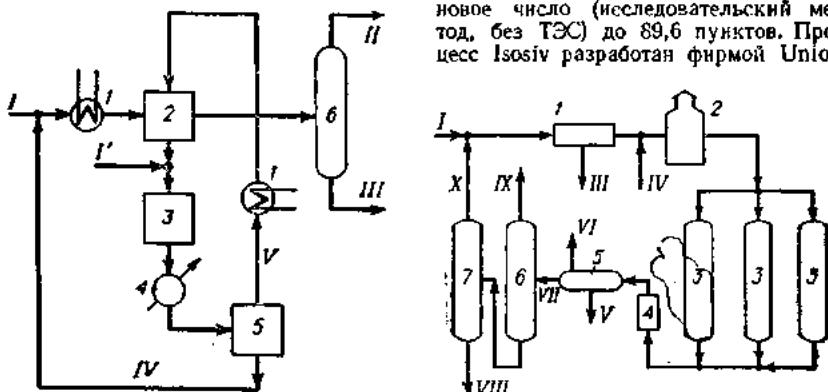


Рис. 3.13. Схема установки Т1Р:

I — подогреватель; 2 — разделение на цеолитах; 3 — изомеризация на цеолитовом катализаторе; 4 — холодильник; 5 — разделение десорбента и продуктов реакции; 6 — стабилизационная колонна;
 I, II — сырье; III — легкие углеводороды; IV — изомеризат; V — продукты; VI — десорбент.

Рис. 3.14. Технологическая схема процесса X/S (вариант на получение α -ксилола):

I — установка выделения п-ксиола методом низкотемпературной кристаллизации; 2 — трубчатая печь; 3 — реактором; 4 — холодильник; 5 — газосепаратор-водоотделитель; 6 — колонна для выделения бензола и толуола; 7 — колонна для выделения ксиолов; I' — исходное сырье; II — маточный раствор; III — п-ксиол; IV — водяной пар; V — вода; VI — газ; VII — жидкие продукты изомеризации; VIII — ароматические углеводороды C_{8-10} ; IX — смесь бензола и толуола; X — продукты изомеризации, поступающие на выделение п-ксиола.

Carbide Corp. Стадии изомеризации и разделения комбинированного процесса протекают в газовой фазе при 200–370 °C и 1,5–3,5 МПа. На рис. 3.13 представлена принципиальная блочная схема установки TIP. Схема процесса допускает работу по двум вариантам: с максимальным выходом целевого продукта или с максимальным октановым числом продукта. При работе по первому варианту сырье (поток 1) смешивается с продуктом изомеризации и поступает на адсорбцию линейных алканов в блок 2, откуда неадсорбированные углеводороды направляются в стабилизационную колонну 6, а адсорбированные углеводороды, при работе блока 2 в режиме десорбции, вытесняются из цеолита и поступают в реактор изомеризации 3. Продукты изомеризации в смеси с десорбентом поступают в холодильник 4, а затем в узел сепарации 5, откуда сконденсировавшиеся

углеводороды возвращаются на удаление линейных алканов, а десорбент — на десорбцию. Работа схемы по варианту с максимальным выходом целевого продукта используется при наличии сырья, содержащего много гептанов и бензол или более 60% (масс.) пентанов. Если необходимо получить продукт с максимальным октановым числом, сырье (поток I') сразу поступает на изомеризацию, что приводит к тому, что часть гексанов и гептана подвергается гидрокрекингу.

Процессы Xysomer и TIP имеют следующие расходные показатели (включая стабилизационную колонну) на 1 м³ сырья:

	Xysomer	TIP
Электроэнергия, кВт·ч	9,4	29,0
Топливо, МДж	336	462
Пар низкого давления, кг	100	185
Водород, м ³	13,1	16,9

Предполагаемое время работы катализатора 5 лет.

В настоящее время имеется две промышленные установки Xysomer, одна из которых скомбинирована с установкой каталитического риформинга, и три установки TIP. Несколько установок Xysomer и TIP проектируются.

Изомеризация алкилароматических углеводородов. В мировой практике получили развитие два промышленных способа изомеризации алкилароматических углеводородов С₆: при атмосферном давлении на алюмосиликатных катализаторах и при повышенном давлении на катализаторах, которые содержат металл, напеченный на носителе с кислотными свойствами.

Первый способ характеризуется коротким рабочим периодом и, соответственно, частой регенерацией катализатора.

Существенное преимущество второго способа — возможность превращения этилбензола в ксиолы.

Процесс изомеризации ксиолов, разработанный английской фирмой Imperial Chemical Industries (ICI), ведут при атмосферном давлении, 420—470 °C, объемной скорости подачи сырья 0,5 ч⁻¹ на алюмосиликатном катализаторе. Этилбензол не изомеризуется, а подвергается реакции диспропорционирования с образованием бензола и ароматических углеводородов С₁₀. Ксиолы изомеризуются с образованием смеси, близкой к термодинамически равновесной. Первая промышленная установка изомеризации по этому методу была введена в эксплуатацию в 1955 г. В 1972 г. эксплуатировалось пять таких установок. Комплекс установок максимальной мощности (Уилтон, Англия) имеет производительность 140 тыс. т *n*-ксиола в год.

Процесс получения ксиолов XIS, разработанный японской фирмой Matsuzen Oil Co. Ltd., осуществляется на алюмосиликатном катализаторе при атмосферном давлении, 450—550 °C, объемной скорости подачи сырья 1,5 ч⁻¹.

Отличительная особенность процесса — подача водяного пара в зону реакции в количестве до 1,5 моля на 1 моль сырья для снижения парциального давления углеводородов, что приводит к уменьшению скорости реакций диспропорционирования.

На рис. 3.14 изображена технологическая схема процесса XIS (вариант работы с получением *n*-ксиола). Блок изомеризации оборудован тремя параллельно включенными реакторами 3; в одном проводят реакцию, в другом — окислительную регенерацию катализатора, в третьем — вспомогательные операции (продувку, охлаждение).

Первая промышленная установка процесса XIS была введена в эксплуатацию в Японии в 1960 г. В 1972 г. работали четыре установки. Установка максимальной мощности, сооруженная в Мацуяме (Япония), выпускает этилбензола — 20, *n*-ксиола — 70, *o*-ксиола — 7 тыс. т/год.

Наиболее распространен процесс получения ксиолов Octafining, разработанный фирмами Engelhard Minerals & Chemicals Corp. и Atlantic Richfield Co (США). Процесс проводят на алюмосиликатном катализаторе, содержащем 0,4% (масс.) Pt, при давлении около 2 МПа, 420—485 °C, подаче сырья 0,5—1,0 ч⁻¹ и циркуляции водородсодержащего газа, обеспечивающей мольное отношение водорода к сырью около 10 : 1. Длительность работы катализатора более двух лет. Обычно через 6—18 месяцев катализатор подвергают окислительной регене-

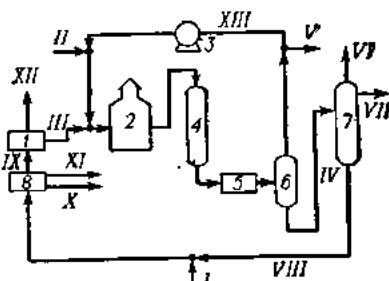
рации при 420—510 °С. В процессе Octafining этилбензол на 60—70% превращается в ксиолы. Технологическая схема процесса приведена на рис. 3.15.

Исходное сырье — смесь ароматических углеводородов C_8 — вместе со стабильным продуктом изомеризации поступает на установку выделения о-ксилола 8 и далее — π -ксилола 1. Маточный раствор, полученный после низкотемпературного выделения π -ксилола, в смеси с циркулирующим водородсодержащим газом, нагревается в печи 2 и поступает в реактор изомеризации 4. Продукты реакции

Рис. 3.15. Технологическая схема процесса получения *л*- и *o*-ксилола. Cetafining:

f — установка низкотемпературной кристаллизации для выделения α -ксилола; 2 — трубчатая печь; 3 — циркуляционный компрессор; 4 — реактор; 5 — холодильник; 6 — газосепаратор высокого давления; 7 — стабилизационная колонна; 8 — установка выделения α -ксилола;

I — сырье; *II* — свежий водородсодержащий газ (не менее 90% Н₂); *III* — маточный раствор; *IV* — жидкие продукты изомеризации; *V* — водородсодержащий газ (брос); *VI* — алканы С₄—С₆; *VII* — алканы и циклоалканы С₄₊, бензол, толуол; *VIII* — стабилизированный продукт изомеризации; *IX* — поток, поступающий на выделение *n*-ксилолов; *X* — *o*-ксилол; *XI* — *n*-ксилол; *XII* — циркулирующий



после охлаждения в холдингильнике 5 разделяют на жидкую и газовую фазы в газо-сепараторе 6. Газовую фазу — циркулирующий водородсодержащий газ — компрессором 3 вновь подают в реакционную зону, а жидкую фазу поступает на стабилизацию в колонку 7. Продукты диспропорционирования — ароматические легводороды C_6 — выводят на установку выделения о-ксилола 8.

Первая промышленная установка процесса Octasining была сооружена в 1959 г. В 1972 г. в эксплуатации находилось 17 установок. Наиболее мощная установка (Англия) производит 100 тыс. т п-ксилола и 130 тыс. т о-ксилола в год.

В табл. 3.12 приведены данные по составу исходного сырья и выходу продуктов. Изомеризация скисолов протекает почти до термодинамического равновесия. Этилбензол целесообразно удалять из исходного сырья.

Таблица 3.12

Показатели процессов изомеризации ароматических углеводородов С₆

Показатели	Процесс XIS		Процесс Octaflining	
	сырье	изомеризат	сырье	изомеризат
Содержание углеводородов C ₈ , % (масс.):				
этилбензола	15,9	14,1	26,5	20,5
α -ксилола	65,4	44,3	58,5	42,0
α -ксилола	10,3	18,3	4,9	16,6
n -ксилола	8,4	18,5	10,1	18,4
Содержание побочных продуктов, % (масс.):				
бензол + толуол + продукты деструкции	—	3,3	—	1,5
ароматические углеводороды C ₆₊	—	1,5	—	1,0
Степень превращения этилбензола, %	—	11,3	—	22,6
Содержание α - и n -ксилола в диметилбензолях (в % от термодинамически равновесной концентрации)	—	94,5	—	95,0

Технологическая схема процесса получения *п*- и *о*-ксилола Isomar, разработанная фирмой Universal Oil Products Co (США), отличается от схемы процессов Octalining главным образом применением для выделения *п*-ксилола вместо низкотемпературной кристаллизации адсорбционного процесса Rагех. Изомеризацию смеси ксиолов и этилбензола проводят на платиновом катализаторе при давлении около 3 МПа, 400—480 °С, объемной скорости подачи сырья 1,0—1,5 ч⁻¹ и циркуляции водородсодержащего газа. Характерной особенностью процесса Isomar является использование в качестве сырья смеси ароматических углеводородов с циклоалканами С₈, содержание которых близко к их термодинамически равновесной концентрации, что позволяет осуществлять глубокую изомеризацию этилбензола. В процессе Isomar возможна переработка исходного сырья с содержанием этилбензола до 40% (масс.).

Процесс адсорбции Rагех проводят при 150—180 °С и давлении 0,8—1,0 МПа. В качестве адсорбента применяется КВа-катионная форма цеолитов типа X или Y. Десорбентом служит толуол или диэтилбензолы.

Установка Isomar наибольшей мощности с использованием процесса Rагех в Кавасаки (Япония) производит 73 тыс. т *п*-ксилола и 100 тыс. т *о*-ксилола в год, аналогичный комплекс установок в Весселланге (ФРГ) производит 72 тыс. т *п*-ксилола и 32 тыс. т *о*-ксилола в год.

Эффективность работы установок по производству *п*- и *о*-ксилола существенно зависит от отбора *п*- и *о*-ксилола из продуктов изомеризации. Так, при использовании разработанного в последние годы процесса адсорбционного выделения индивидуального [чистота ≥ 99,5% (масс.)] *п*-ксилола с глубиной отбора не менее 90%, мощность установки изомеризации по сырью может быть снижена в 1,3—1,4 раза по сравнению с вариантом использования низкотемпературной кристаллизации, дающей глубину отбора индивидуального *п*-ксилола обычно не более 60%. Увеличение отбора целевых продуктов приводят также к уменьшению выхода побочных продуктов в расчете на исходное сырье.

Для производства *п*- и *о*-ксилола применяется процесс изомеризации ксиолов изоформинг (фирма Esso Research & Engineering Co, США), осуществляемый при 370—455 °С, давлении 1,4—3,5 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,6—3,0 ч⁻¹, мольном соотношении водород/сырье равном (3÷8) : 1. В процессе используют цеолитсодержащий катализатор, не изомеризующий этилбензол в ксиоловы.

В процессе Isolen, осуществляющем при 450—500 °С, давлении приблизительно 2 МПа, используют два вида катализатора: не содержащий благородный металлов катализатор Isolen I и платиновый катализатор Isolen II (фирма Togau Industries Inc., Япония).

Наиболее мощный комплекс с использованием процесса изоформинг, находящийся в США, выпускает 90 тыс. т *п*-ксилола, 45 тыс. т *о*-ксилола и 40 тыс. т этилбензола в год. На установке в Кавасаки (Япония) с использованием процесса Isolen производится за год 110 тыс. т *п*-ксилола.

Сравнение технико-экономических показателей процессов Octalining и XIS (табл. 3.13) позволяет сделать вывод, что процесс XIS, который проводится при атмосферном давлении на дешевых катализаторах, не содержащих благородных металлов, более эффективен при переработке сырья с низкой концентрацией этилбензола.

При изомеризации смеси ксиолов, полученной в процессе каталитического раффинга и содержащей 16—20% (масс.) этилбензола, наиболее экономичным является процесс Octalining, поскольку для него не требуется сооружать установку выделения этилбензола.

Изомеризация кислородсодержащих соединений. В 1963—65 гг. фирмой Henkel (ФРГ) разработан технологический процесс получения терефталевой кислоты высокой степени чистоты из калиевых солей фталевой или изофталевой кислот. Схема процесса изображена на рис. 3.16. Высущенная в аппарате 1 калиевая соль, не содержащая кристаллизационной воды, пропускается через реактор 2 в атмосфере CO₂ при 400—430 °С под давлением 0,5—2,0 МПа в присутствии измельченного кадмийсодержащего катализатора, взятого в количестве нескольких мольных процентов. В этих условиях степень превращения исходного сырья составляет почти 100%, выход дикалийтерефталата достигает 95—98%.

В качестве реакторов используются шаровые мельницы, барабаны с перемешивающими и измельчающими устройствами или с конвейерными лентами, в

Таблица 3.13

**Технико-экономические показатели процессов Octafining и XIS
при переработке сырья с различным содержанием этилбензола**

Производительность установок 45 тыс. т *n*-ксилола в год.

Показатели	Процесс Octafining	Процесс XIS	
Содержание этилбензола в исходном сырье, % (масс.)	4,75	19,20	4,00
Стоимость установки изомеризации, млн. долл.	2,07	2,35	1,74
Стоимость загруженного катализатора, тыс. долл.	440	660	55
Расход катализатора, долл./т <i>n</i> -ксилола	2,02	3,10	1,57
Стоимость, долл./т <i>n</i> -ксилола:			
исходного сырья	16,75	22,08	12,30
реализуемых побочных продуктов	9,85	14,75	9,30
Стоимость производства <i>n</i> -ксилола, долл./т:	41,27	47,20	28,90
в том числе			
исходного сырья за вычетом реализуемых побочных продуктов	6,90	7,33	3,00
расходы на переработку	34,37	39,87	25,90

также аппараты с псевдоожиженным слоем. Присутствие воды и других соединений, содержащих подвижный атом водорода, крайне нежелательно.

Реакционная масса растворяется в воде в смесителе 3, после чего на центрифуге 4 от нее отделяются водонерастворимые продукты реакции и катализатор,

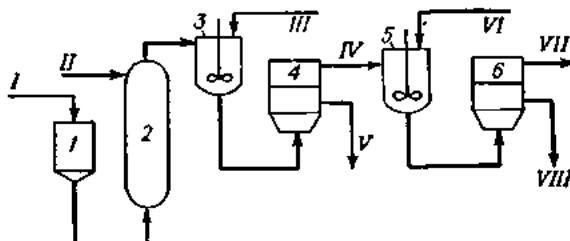


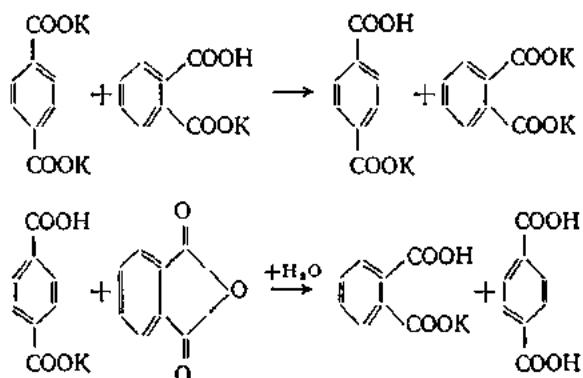
Рис. 3.16. Технологическая схема производства терефталевой кислоты методом изомеризации дикалиевых солей фталевой или изофталевой кислот:

I — осушитель; 2 — реактор; 3, 5 — смесители; 4, 6 — центрифуги;
I — дикалийфталат (дикалийизофталат); II — двуокись углерода; III — вода; IV — терефталат калия; V — отработанный катализатор; VI — разбавленная серная кислота; VII — терефталевая кислота; VIII — сульфат калия.

который затем регенерируется обжигом с последующим обогащением или растворением в азотной кислоте. Дикалийтерефталат переводится в терефталевую кислоту обработкой водного раствора разбавленной серной кислотой в смесителе 5. После очистки на центрифуге 6 терефталевая кислота может быть использована для получения полизилентерефталата.

Недостаток процесса — значительный расход вспомогательных реагентов, щелочи и кислоты. Разработан вариант метода, предусматривающий смешение

водного раствора дикалийтерефталата с раствором монокалийфталата и обработку образующегося монокалийтерефталата фталевым ангидридом:



Свободная терефталевая кислота отфильтровывается, промывается и сушиится. Фильтрат — водный раствор монокалийфталата — вновь используется для перевода дикалийтерефталата в монокалиевую соль. Все эти реакции протекают до конца.

Процесс изомеризации фталевой и изофталевой кислот в терефталевую был реализован на нескольких небольших установках в ФРГ и Японии. Однако в 1974 г. в связи с увеличением цен на энергию и щелочь установка фирмы Mitsubishi была переоборудована для процесса получения терефталевой кислоты окислением *п-ксилола*.

Изомеризация окиси пропилена в аллиловый спирт. Это первая стадия процесса получения глицерина. Дальнейшая переработка аллилового спирта включает либо стадию гидрохлорирования и гидролизаmonoхлоргидрина глицерина, либо оксидирование спирта в глицидол с последующей гидратацией его без выделения из реакционной массы. Аллиловый спирт может представить и самостоятельный технический интерес, поскольку его эфиры являются ценным мономерами для получения высокомолекулярных соединений.

Изомеризация окиси пропилена в аллиловый спирт впервые реализована в промышленности в 1961 г. фирмой Food Machinery Corp. (США) на заводе по производству синтетического глицерина мощностью 18 тыс. т/год. Зарубежные фирмы используют в качестве катализатора фосфат лития, промотированый щелочными добавками. Прессесс осуществляется в жидкой или в газовой фазах. Жидкофазная изомеризация проводится в среде высококипящего инертного растворителя (дифенил, дифениловый эфир, додеканолен и др.), в котором суспендирован тонко измельченный катализатор. Нагретые до 230—320 °C пары окиси пропилена пропускаются через слой жидкости. Время контакта 3—20 с. Выходящий из реактора раствор отделяется от катализатора, непревращенное сырье и продукты реакции разделяются ректификацией. Растворитель используется повторно. Степень превращения окиси пропилена составляет примерно 50%, выход аллилового спирта на превращенное сырье — около 90% (мол.). Цикл работы катализатора 30—48 ч.

Газофазная изомеризация окиси пропилена проводится в трубчатом реакторе (внутренний диаметр трубок 22 мм), заполненном катализатором. Реакция протекает при 250—350 °C и атмосферном давлении. Окись пропилена подается с объемной скоростью 0,5—1,0 ч⁻¹ (по жидкой окиси пропилена). Степень превращения составляет 50—60%, селективность процесса по аллиловому спирту приблизительно 96%. Активность катализатора сравнительно быстро снижается, поэтому период контактирования не превышает 24—28 ч. Время регенерации от 2 до 10 ч. Регенерация проводится кислородсодержащими растворителями или смесями растворителей (acetон, окись пропилена, этилацетат, диоксан и др.) с водой под давлением, обеспечивающим жидкофазное состояние растворителя. На 1 объем

катализатора подается 10 объемов жидкости. Катализатор выдерживает до 50 циклов контактирования — регенерация.

В СССР разработан и внедрен в полупромышленном масштабе процесс газофазной изомеризации окиси пропилена на катализаторе (фосфат лития на активированном асбесте). Жидкая окись пропилена подается с объемной скоростью 1,5—1,6 ч^{-1} , испаряется и пропускается при 230—320 °C через трубчатый реактор (диаметр трубок 25 мм), заполненный катализатором. Степень превращения окиси пропилена за проход составляет 60—80%, выход аллилового спирта на превращенное сырье — 90—93% (мол.). Съем спирта — 600—800 кг/(м³ кат.·ч). Контактный газ конденсируется в холодильнике, и конденсат поступает в систему из трех ректификационных колонн, где последовательно отгоняются непревращенная окись пропилена (возвращается в производство), пропионовый альдегид,

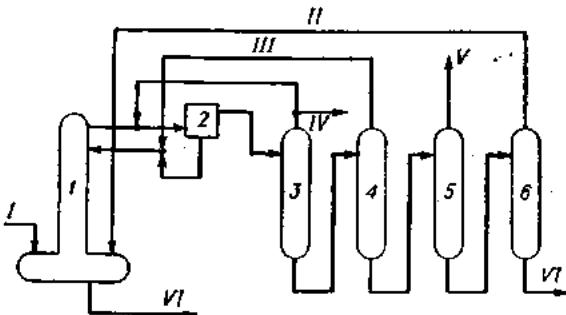


Рис. 3.17. Технологическая схема производства диметилвинилкарбинола на основе изобутилкарбинола:

1 — реакционно-отгонная колонна; 2 — отстойник-сепаратор; 3—6 — ректификационные колонны;

I — изобутиенилкарбонол; *II* — «взаимный» изобутиенилкарбонол; *III* — водный азеотроп диметилвиниликарбонола; *IV* — изопрен; *V* — диметилвиниликарбонол; *VI* — побочные продукты на скотчтейне.

ацетон и, наконец, аллиловый спирт. В незначительных количествах образуется акролеин и пропиловый спирт. Большая часть акролеина полимеризуется и отлагается на катализаторе.

Регенерация катализатора осуществляется паро-воздушной смесью при 375 °С за 3 ч. Рабочий цикл катализатора составляет примерно 100 ч при постоянной температуре и 250 ч при постепенном повышении температуры, проводимом для компенсации падения активности. Общая продолжительность работы катализатора 2000–2500 ч.

Получение диметилвинилкарбина. В 1969—1972 гг. в СССР был разработан и испытан в полупромышленном масштабе метод получения диметилвинилкарбина — ценного сырья для производства витаминов А и Е — из промежуточных продуктов синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида (см. раздел 2.1). Технологическая схема процесса представлена на рис. 3.17. Водный раствор изобутилкарбина, выделенный азеотропной ректификацией с водой из фракции «возвратного» 4,4-диметил-1,3-диоксана, подается в куб реакционно-отгонной колонны I, куда загружен катализатор (серная или щавелевая кислота). В кубе поддерживается кипение реакционной смеси (температура в парах 87—88 °С). Из верхней части колонны I непрерывно отбирается смесь водяного азеотропа диметилвинилкарбина и изопрена с примесью непревращенного изобутилкарбина. Для обеспечения полного расслаивания дистиллята и повышения степени осушки органической фазы в линию отбираемых продуктов подается дополнительное количество изопрена, отгоняемого в колонне 3. В отстойнике 2 смесь расслаивается. Нижний водный слой возвращают в колонну I в виде флегмы. Органическая фаза поступает в систему ректификационных колонн 3—6, в которой последовательно отгоняются изопрен, водный азеотроп диметилвинилкарбина, диметилвинилкарбинол-ректификат и непревращенный

изобутилкарбинол. Водный азеотроп диметилвинилкарбинола [42% (масс.) спирта] и изобутилкарбинол возвращаются в реактор. Побочные продукты выводятся из нижней части колонны 1 и 6.

При поддержании в кубе колонны 1 массовой концентрации изобутилкарбинола на уровне 10—50% выход диметилвинилкарбинола на превращенное сырье составляет 74—76% (мол.), а суммарный выход диметилвинилкарбинола и изопрена — 85—89% (мол.). Чистота диметилвинилкарбинола-реактификата не менее 99,4—99,8% (масс.).

Литература

- Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Л., Гостоптехиздат, 1960. 576 с.
- Петров А. А. Химия алканов. М., «Химия», 1974. 242 с.; Химия нафтенов. М., «Наука», 1971. 378 с.
- Бурсиан Н. Р., Волнухина Н. К. ЖПХ, 1965, № 10, с. 38.
- Томас У. Промышленные катализитические процессы и эффективные катализаторы. М., «Мир», 1973. 385 с.
- Бурсиан Н. Р., Маслянский Г. Н. Хим. пром., 1961, № 3, с. 18—20.
- Hydrocarb. Process., 1965, v. 44, № 6, p. 147—150; 1967, v. 46, № 11, p. 229—231; 1970, v. 49, № 9, p. 194—197; 1972, v. 51, № 11, p. 161—162; 1976, v. 55, № 9, p. 180—184.
- Контию В. А. Изомеризация ароматических соединений. Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1963. 175 с.
- Султанов А. Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья. М., «Химия», 1975. 304 с.
- Жоров Ю. М., Пачченков Г. М., Волокова Г. С. Изомеризация олефинов. М., «Химия», 1977. 203 с.
- Полкварникова А. Г., Трещевская Г. Н. Нефтехимия, 1973, № 3, с. 401—406.
- Огородников С. К., Блажин Ю. М. Хим. пром., 1974, № 2, с. 7—11.

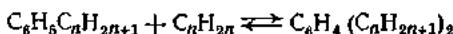
4. АЛКИЛИРОВАНИЕ И ДЕАЛКИЛИРОВАНИЕ

4.1. Алкилирование ароматических углеводородов

Реакция алкилирования бензола олеиновыми углеводородами



всегда сопровождается последовательным введением новых алкильных групп в образовавшиеся алкилбензолы



вплоть до получения гексаалкилбензола.

Деалкилирование алкилбензолов с выделением свободного олефина термодинамически возможно лишь при температурах выше 300 °С.

В табл. 4.1 приведены константы равновесия реакций алкилирования бензола этиленом (1) и пропиленом (2), этилбензола этиленом (3) и пропилбензола пропиленом (4).

Таблица 4.1

Константы равновесия реакций алкилирования бензола и его производных этиленом и пропиленом

Реакция	Температура, °С					
	50	100	200	300	400	500
1	$1,23 \cdot 10^{11}$	$7,29 \cdot 10^8$	$1,82 \cdot 10^6$	$5,37 \cdot 10^3$	33,1	2,46
2	$3,54 \cdot 10^9$	$1,44 \cdot 10^7$	$7,41 \cdot 10^5$	$3,16 \cdot 10^2$	10,5	0,79
3	$2,19 \cdot 10^9$	$8,91 \cdot 10^6$	$4,79 \cdot 10^5$	60,3	2,0	0,15
4	$1,48 \cdot 10^7$	$1,55 \cdot 10^5$	$8,71 \cdot 10^3$	1,0	0,037	0,0035

В присутствии некоторых катализаторов алкилирование сопровождается реакциями трансалкилирования (переалкилирования, дисмутации или межмолекулярного переноса алкильных групп), например:



Реакции трансалкилирования обратимы в широком диапазоне температур.

Расчетные значения констант равновесия реакций трансалкилирования бензола дистилбензолом (5) и дипропилбензолом (6) приведены в табл. 4.2.

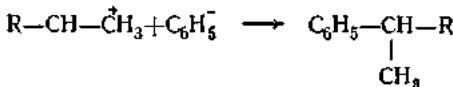
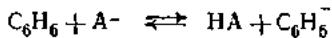
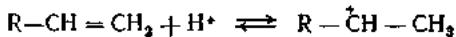
Типичными катализаторами алкилирования являются H_2SO_4 , H_3PO_4 , безводный HF, комплексы типа $BF_3 \cdot H_3PO_4$, $2BF_3 \cdot H_4P_2O_7$, $BF_3 \cdot H_2O$, молибденовые и вольфрамовые гетерополикислоты, природные и синтетические (аморфные и кристаллические) алюмосиликаты, ионообменные смолы и т. д. Жидкие кислоты обычно используют при температуре до 100 °С, фосфорную кислоту на кизельгуре применяют при 200–300 °С, а алюмосиликаты — при 300–400 °С.

Таблица 4.2

Константы равновесия реакций трансалкилирования

Реакция	Температура, °С						
	50	100	150	200	300	400	500
5	32,4	27,5	24,5	22,4	19,4	17,6	16,4
6	233	151	110	85,1	59	45,7	37,1

В присутствии кислот реакция алкилирования идет по карбоний-ионному механизму:



Возможно также взаимодействие карбоний-ионов с нейтральными молекулами.

Алкильная группа, введенная в молекулу бензола, в несколько раз увеличивает скорость последующего электрофильного замещения.

Состав продуктов реакции при использовании жидких кислот в качестве катализаторов определяется только соотношением скоростей образования и расходования алкилпродуктов за счет последовательного превращения в полиалкилбензолы. Для обеспечения высокого выходаmonoалкилбензолов необходимо использовать большой избыток бензола.

Важное место среди катализаторов алкилирования занимают апротонные кислоты. Из катализаторов этого типа чаще всего применяют безводные галогениды: AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , TiCl_3 и TiCl_4 . Апротонные кислоты проявляют активность в присутствии промоторов, с которыми они образуют продукты кислотного характера.

В присутствии сильной $\text{H}^+[\text{AlCl}_3]^-$ возможно образование из олефинов положительно заряженных карбоний-ионов или комплексов с положительным зарядом на углероде, которые и атакуют ароматический цикл. В то же время галогениды алюминия вступают во взаимодействие и с ароматическими соединениями. Выделяются и изучены комплексы бензола с бромистым алюминием, борфтористово-водородной кислотой. Получить комплексы бензола с хлористым алюминием не удается, однако хорошо известны комплексы последнего с алкиларomaticскими соединениями: $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ и т. п. При взаимодействии бензола с подобными комплексами AlCl_3 , содержащими полиалкилбензолы, имеет место реакция трансалкилирования.

Получение этилбензола

Для промышленного производства этилбензола в СССР и за рубежом принят главным образом метод алкилирования бензола на AlCl_3 .

В последние годы большое распространение получил способ алкилирования с использованием гетерогенного катализатора, промотированного BF_3 . Разработан в промышленных масштабах синтез этилбензола на щелочнододержащих катализаторах.

Доминирующее положение процессов алкилирования на AlCl_3 , объясняется их высокой селективностью, сравнительной простотой технологического оформления по непрерывной схеме, возможностью создания агрегатов большой единичной мощности, а также способностью AlCl_3 катализировать и реакции трансалкилирования. Недостатки метода — большое количество сточных вод и коррозия аппаратуры.

Алкилирование бензола этиленом на AlCl_3 . Процесс алкилирования бензола этиленом на AlCl_3 включает в себя следующие последовательные стадии: приготовление катализаторного комплекса; проведение реакции алкилирования; обработка продуктов реакции; разделение продуктов реакции.

Непременным условием достижения хороших показателей процесса является чистота исходного сырья. Примеси ацетиленовых и дieneевых углеводородов, сернистых и кислородсодержащих соединений в исходной олефиновой фракции и в бензole вызывают отравление катализаторного комплекса, что приводит к увеличению расходных коэффициентов по сырью и AlCl_3 , а также к ухудшению качества товарного продукта. Содержание влаги в бензоле, поступающем на алкилирование, рекомендуется поддерживать на уровне 0,002% (масс.). Для этого исходный и возвратный бензол подвергают осушке методом азеотропной ректификации.

Использование специальных приемов осушки позволяет снизить содержание влаги в бензоле до 0,0005% (масс.), что уменьшает расход AlCl_3 до 7—8 кг на 1 т этилбензола.

Катализатором процесса является соединение AlCl_3 с углеводородами и HCl . На промышленных предприятиях, где AlCl_3 вносится непосредственно в реакционную зону, катализатор образуется в условиях проведения процесса.

В СССР и на некоторых зарубежных установках принят способ подачи в реактор катализатора, предварительно приготовленного в специальном аппарате мешалочного типа. Для получения катализатора используется AlCl_3 , осушенный бензол и алкилбензольная фракция (моно- или полииэтилбензолы). Возможно приготовление активного катализатора на кислом алкилате. При этом необходима добавка приблизительно 0,5 моль HCl на 1 моль AlCl_3 . Хлористый водород может быть получен добавлением в сырье соответствующего эквимолярного количества хлористого этила, реагирующего с бензолом, либо за счет разложения AlCl_3 водой. В качестве инициирующих добавок для образования катализатора применяют Cl_2 , Br_2 , CCl_4 , моно- и дихлорбензол.

В промышленной практике обычно используют хлористый этил и воду. Однако, учитывая отрицательное влияние воды на показатели процесса алкилирования, предпочтение следует отдать алкилхлоридам.

Массовое соотношение между бензолом и алкилбензолами меняется обычно в пределах (1+5): 1. Содержание алкильных радикалов в исходной смеси определяет равновесный состав катализатора.

Наибольшей активностью обладают катализаторные комплексы состава [в % (масс.)]: AlCl_3 — 27; C_6H_6 — 33;monoалкилбензол — 18; полиалкилбензол (ди- + триалкилбензолы) — 22. Содержание AlCl_3 в исходной шихте в промышленной практике составляет 10—25% (масс.). При 20 °C реакция образования катализатора завершается за 45 мин, а при 60 °C — за 10 мин.

Для получения катализатора вместо AlCl_3 может быть использован металлический алюминий и безводный HCl . Комплексы, полученные из металлического алюминия, не уступают по активности комплексам, полученным из AlCl_3 .

При проведении процесса алкилирования бензола этиленом в полом реакторе колонного типа одновременно протекают реакции алкилирования и трансалкилирования полиалкилбензолов. В реактор вводятся потоки бензола, полиалкилбензолов, свежего и циркулирующего катализаторного комплекса, газообразного олефина. Отвод теплоты реакции осуществляют за счет бензольного рефлюкса, поэтому температура процесса (обычно 80—130° C) определяет соответствующее давление. Выходящие с верха реактора пары конденсируются в теплообменнике, сепарируются в отстойнике и возвращаются в реактор. Алкилат, выходящий из реактора по переливной линии, отстаивается от катализаторного комплекса. На действующих отечественных установках производства этилбензола отстаивание проводится в две ступени: в «горячем» отстойнике (при температуре алкилирования) происходит осаждение увлеченного комплекса, а в «холодном» отстойнике (при 40—60° C) выделяется растворенный комплекс. В зарубежных технологических

схемах алкилирования из AlCl_3 предусматривается отстаивание в одну стадию — после охлаждения.

Эффективный контакт реагирующих веществ с катализатором осуществляется за счет барботажа олефинов и паров бензола через слой двухфазной жидкости, находящейся в реакторе. Механическое перемешивание в реакторах алкилирования применяется очень редко. Для улучшения массообмена в колонных аппаратах используют иногда власадку, секционирующие перегородки, диафрагменные смесители. Содержание комплексного слоя в реакционной смеси составляет 20—30%, а иногда даже 80% (масс.).

Время контакта в реакторе при заданной температуре определяется скоростью наиболее медленного процесса — трансалкилирования. При 130 °C оно составляет 60 мин. В этих условиях обеспечивается практическая полная конверсия этилена и достигается равновесный состав реакционной смеси, который зависит от исходного соотношения бензол/олефин. Обычно используют мольное соотношение бензол/олефин = (2÷3) : 1. При этом реакционная смесь отвечает составу [в % (масс.)]: бензол — 45—56; этилбензол — 36—41; поликарбензолы — 8—12. Расходный коэффициент по бензолу обычно равен 0,8, по этилену — 0,26, съем этилбензола с единицы реакционного объема — 200 кг/(м³·ч).

В последнее время в связи с созданием установок алкилирования большой единичной мощности наметилась тенденция к осуществлению реакции при повышенной температуре и уменьшенном времени контакта. Поскольку увеличению скорости процесса в целом могут препятствовать диффузационные ограничения (в частности, лимитирующей стадией становится растворение олефинов в бензоле), то его переводят полностью в жидкую фазу, и реакции алкилирования и трансалкилирования могут быть завершены за 2 мин.

Так как реакции алкилирования и трансалкилирования отличаются термодинамическими и кинетическими параметрами, целесообразно проводить их в отдельных аппаратах.

При жидкофазном алкилировании под давлением для отвода теплоты реакции может быть применена рециркуляция одного из потоков реакционной смеси, например катализаторного комплекса.

Разработан вариант гомогенного алкилирования бензола этиленом, при котором катализаторный слой в алкилаторе отсутствует. Процесс в этом случае идет за счет растворенного в реакционной смеси катализатора, используемого за один проход. Такая схема не предъявляет жестких требований к перемешиванию жидкой фазы в реакторе; отпадает необходимость в системах отстаивания и рециркуляции комплекса, а также в выводе и нейтрализации отдельного потока отработанного катализатора. Кроме того, при этом облегчается подача катализатора в реактор.

Поскольку при использовании «однопроходной» схемы концентрация катализатора в реакционной зоне лимитирована, процесс в этом случае может быть интенсифицирован за счет перевода его в жидкую fazу и повышения температуры. Отсутствие комплексного слоя позволяет повысить температуру процесса до 160—200 °C.

Подготовку кислого алкилата к ректификации проводят в три ступени. Сначала алкилат обрабатывают водой с целью разложения содержащегося в нем катализатора, затем нейтрализуют раствором щелочи и далее промывают от щелочи водой. Подача воды (раствора щелочи) на каждую ступень достигает иногда 100% (по объему) на алкилат.

Отводимый из системы отработанный катализаторный комплекс непрерывно или периодически разлагают водой. Образовавшийся при этом углеводородный слой смешивают с кислым алкилатом, а водный слой выводят из системы.

Обработка продуктов реакции описанным способом приводит к образованию большого количества сточных вод (до 10—12 м³ на 1 т алкилбензола).

Для очистки сточных вод сначала проводят отпарку органических примесей. После этого к воде добавляют известковое молоко и поликарбилимид. Скоагулированный осадок обезвоживают на фильтр-прессах и передают на утилизацию. Осветленную воду выводят на установки биохимической очистки.

Наиболее перспективным для промышленности является способ обработки алкилата, позволяющий перевести содержащийся в нем AlCl_3 в растворимый в воде гексагидрат. При этом объем сточных вод сокращается по сравнению с обычным

в 50—100 раз, а получающиеся растворы AlCl_3 имеют самостоятельное применение в промышленности.

Разделение алкилата осуществляют на трехколонном ректификационном агрегате. Первая колонна, предназначенная для отгонки бензола, имеет около 20 практических тарелок и работает при атмосферном давлении. На второй колонне (60 тарелок) получается концентрированныйmonoалкилбензол. Третья колонна служит для отделения полиалкилбензолов от смолы. Она снабжена 40—50 тарелками и работает при остаточном давлении 5,3 кПа (40 мм рт. ст.).

В алкилатах обычно содержатся побочные примеси — парафиновые углеводороды, толуол, иксилол, *n*-пропилбензол, бутылбензолы. Они выводятся с товарным продуктом и со смолой, а также накапливаются в рециркулируемом бензоле.

При использовании чистого исходного сырья и четком соблюдении технологического режима алкилирования содержание примесей в товарных продуктах не превышает установленных норм. Возвратный бензол время от времени подвергается очистке от накапливающихся примесей путем периодической ректификации.

Поскольку при синтезе этилбензола непременно образуются примеси изопропилбензола, в некоторых схемах ректификации предусматривают отделение этих примесей от целевых продуктов на специальных колоннах.

Алкилирование бензола этиленом на BF_3 . Чистый BF_3 не оказывает катализического воздействия на реакции алкилирования, но его комплексы с различными органическими и неорганическими соединениями хорошо катализируют эти реакции. Наиболее эффективными катализаторами являются комплексы BF_3 с фенолом, концентрированной H_2SO_4 , фосфорными кислотами и водой.

Алкилирование бензола этиленом гладко протекает в присутствии молекулярных соединений фтористого бора с фосфорными кислотами, особенно с ортофосфорной кислотой. При температуре 85—110 °C, давлении 1,1 МПа и мольном соотношении $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 1$ выход алкилбензолов равен 70%. Содержание этилбензола в алкилбензольной фракции составляет 85% (масс.), остальное — в основном диэтилбензолы.

При использовании комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ бензол алкилируют этиленом под давлением, достаточным для поддержания олефинов в жидким состоянии. Выход этилбензола — 62%.

С 1946 г. в качестве катализатора алкилирования применяют молекулярное соединение $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$. В его присутствии при 220 °C и мольном соотношении $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4 = 5 : 1$ выход этилбензола составляет 86% от теоретически возможного.

Особый интерес представляют гетерогенные катализатические системы, образующиеся при адсорбции BF_3 на поверхности различных тугоплавких окислов. По активности они приближаются к гомогенным катализаторам алкилирования.

Исследования каталитических свойств окислов, модифицированных BF_3 , показали, что максимальной активностью обладают амфотерные окислы. Каталитическая активность окислов, модифицированных BF_3 , зависит от их предварительной дегидратации, количества адсорбированного BF_3 и температуры модификации. Для большинства окислов оптимальная температура предварительной дегидратации составляет 600 °C.

С увеличением количества адсорбированного BF_3 активность катализаторов возрастает. Повышение температуры при нанесении BF_3 обычно оказывает обратное действие.

Наиболее эффективные катализаторы алкилирования получаются при использовании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Модификация Al_2O_3 фтористым бором можно осуществлять перед началом процесса алкилирования. Обычно Al_2O_3 помещают в виде неподвижного слоя в реактор и пропускают через него BF_3 в количестве 2—60% в расчете на массу загруженной Al_2O_3 . Адсорбция BF_3 на Al_2O_3 происходит с выделением теплоты, поэтому необходимо осуществлять теплосъем. Наиболее благоприятной для модификации является температура 20—150 °C.

В ходе алкилирования BF_3 уносится с поверхности Al_2O_3 вместе с продуктами реакции. Подпитку BF_3 в реактор проводят периодически или непрерывно. Обычно BF_3 извлекают из продуктов реакции и непрерывно рециркулируют.

При алкилировании бензола этиленом на промышленной Al_2O_3 , модифицированной BF_3 , процесс рекомендуется вести при температуре 125—150 °C, давлении

0,6 МПа, объемной скорости подачи бензола 1,5 ч⁻¹, мольном соотношении C₂H₄/C₆H₆ = (5÷6) : 1 и подаче фтористого бора 0,2% в расчете на массу бензола. При этом степень превращения этилена составляет 90%, а выход продуктов алкилирования — 71% на взятый этилен, в том числе этилбензола 58%, диэтилбензола — 12% и триэтилбензола — 1%.

В настоящее время для производства этилбензола довольно широко используется процесс «Алкар», разработанный фирмой UOP (эксплуатируется 13 установок со средней единичной мощностью 50 тыс. т/год.)

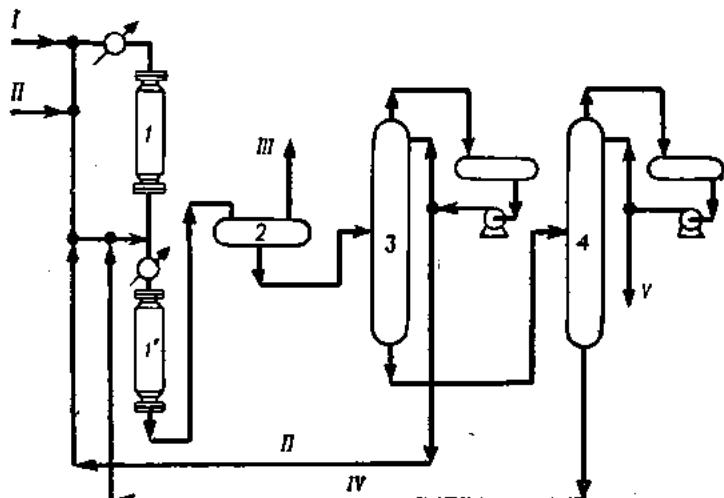


Рис. 4.1. Схема процесса «Алкар» (фирма UOP):

I — алкилатор; I' — переалкилатор; 2 — сепаратор; 3 — колонна для отгонки бензола; 4 — колонна для отгонки этилбензола; 5 — олефин; II — бензоль; III — газы на выделение BF₃; IV — полиналилбензолы; V — этилбензол.

В процессе может использоваться как концентрированный этилен, так и фракции, содержащие до 10% (масс.) этилена. Однако на содержание в сырье примесей дieneов и ацетиленов, органических кислородсодержащих соединений и воды ставятся очень жесткие ограничения.

Технологическая схема процесса «Алкар» представлена на рис. 4.1. Она состоит из узла осушки исходного бензола, реакторного блока, системы извлечения BF₃ из продуктов алкилирования и его рециркуляции в реакционную зону, системы разделения продуктов алкилирования.

Бензол сушат до остаточного содержания воды не более 0,0002% (масс.).

Основными аппаратами реакторного блока являются алкилатор I и переалкилатор I' колонного типа с неподвижным слоем катализатора. Очищенный поток олефина смешивается с частью смеси свежего и рециркулирующего бензола и поступает в алкилатор, где поддерживается температура 200—250 °C и давление 3,0—3,5 МПа. Продукты реакции смешиваются с другой частью бензола и рециркулирующими полиналилбензолами и подаются в переалкилатор. После переалкилатора поток поступает в сепаратор 2, в котором происходит отделение газовой фазы от алкилата. Газовая фаза направляется в систему выделения BF₃, а алкилат — на разделение.

Выделение BF₃ осуществляют абсорбционно-десорбционным методом. Этот узел на рис. 4.1 не показан. Газы, выходящие из сепаратора, компримируются для удаления увлеченного бензола и направляются на абсорбцию BF₃ органическими растворителями. Десорбированный из растворителя BF₃ возвращают в процесс, а газы после дополнительной очистки от следов BF₃ подают на сжигание.

Алкилат из сепаратора поступает в колонну 3 для отгонки бензола. Товарный этилбензол выделяют в колонне 4. Кубовый продукт этой колонны — полинафтильный бензол — рециркулируют в переалкилатор. Срок службы катализатора — 2 года.

Основное преимущество процесса «Алкар» — отсутствие коррозии аппаратуры, которая может изготавливаться из углеродистой стали.

Синтез этилбензола на цеолитсодержащих катализаторах. Катализаторами алкилирования могут служить декатионированные цеолиты и цеолиты, содержащие металлы I группы. Для повышения активности в цеолиты вводят палладий и другие металлы. Катализическая активность цеолитов зависит от их кислотности, которая определяется соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Наиболее активными являются цеолиты типа М и Y, наименее активными — цеолиты типа X. Активность цеолитов возрастает с увеличением степени обмена и валентности катиона, однако цеолиты с трехвалентными катионами менее стабильны, чем с двухвалентными. Активность цеолитов зависит также от величины ионного радиуса катионов. Так, для реакции пропилирования бензола установлен ряд активности $\text{BaY} < \text{SrY} < \text{CaY} < \text{MgY}$, обратный ряду ионных радиусов соответствующих катионов.

Для промотирования цеолитов иногда применяют кислые добавки — H_2S , CO_2 . Введение $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ оказывает промотирующее действие на неактивные формы цеолита (например, NaY), превращая их в активные. Промотирующим действием обладают и пары воды, вводимые в небольших количествах. Если концентрация паров воды чрезмерно высока, то активность катализатора быстро снижается.

Активными катализаторами алкилирования являются цеолиты, содержащие редкоземельные элементы (РЗЭ-X и РЗЭ-Y). На цеолите РЗЭ-X при 204 °C и 3,5 МПа выход этилбензола составляет 80% от теоретического.

Получение изопропилбензола

В СССР изопропилбензол (ИПБ) получают алкилированием бензола пропиленом на AlCl_3 . За рубежом основное количество ИПБ тоже производят этим способом. ИПБ получают также на гетерогенном фосфорно-кислотном катализаторе.

Алкилирование бензола пропиленом на AlCl_3 осуществляют по схеме, аналогичной схеме получения этилбензола. Время контактирования составляет 20 мин. На реакторах барботажного типа съем изопропилбензола достигает 600—700 кг/(м³·ч). Расходные коэффициенты (в кг/т ИПБ) составляют: по бензолу — 0,695; по пропилену — 0,379; по AlCl_3 — 6—7. При осуществлении процесса в жидкой фазе под давлением и использовании катализатора за один проход (концентрация комплекса в реакционной смеси составляет 1%) реакция алкилирования бензола пропиленом завершается за 30 с.

Фосфорная кислота в качестве катализатора процесса алкилирования используется либо в жидком виде, либо наносится на твердые носители — гравия, кизельгур, силикагель, алюмосиликаты. Содержание пятиокиси фосфора в пленке кислоты на носителе обычно поддерживают соответствующим пирофосфорной кислоте ($\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ортофосфорная кислота ($\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) также является активным катализатором процесса алкилирования бензола. Однако метафосфорная кислота ($\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), которая образуется при дегидратации пирофосфорной кислоты в условиях алкилирования, является неактивной. Поэтому во избежание снижения активности катализатора в реакционную зону вместе с исходным сырьем вводят небольшое количество воды [0,06—0,08% (масс.)] или спирта.

В качестве катализатора алкилирования бензола применяется также первичный фосфат алюминия (ПФА), нанесенный на инертный или кислотный носитель — нейтральный фосфат алюминия, борофосфат, карбонат кремния, силикагель, силикаты. При использовании ПФА, в отличие от обычного фосфорно-кислотного катализатора, отпадает необходимость ввода воды в реакционную зону.

Особенность процесса алкилирования на фосфорно-кислотном катализаторе — отсутствие реакций трансалкилирования, что приводит к нерациональному расходованию бензола и олефина на образование ди- и полинафтильных бензолов. Для утилизации этих продуктов вводится дополнительная стадия трансалкилирования на специальном катализаторе. При этом, однако, теряется главное преимущество процесса: отсутствие проблемы сточных вод и коррозии. Поэтому при проведении процесса на фосфорно-кислотном катализаторе с целью сокращения образования ди- и полинафтильных бензолов применяют высокое мольное соотношение бензол/олефин;

образовавшиеся же побочные продукты используют как топливо, покрывая потребности производства в энергосредствах.

В настоящее время алкилирование бензола на фосфорно-кислотном катализаторе по технологии фирмы UOP используется на 18 заводах синтеза ИПБ.

Технологическая схема процесса алкилирования бензола пропиленом по методу фирмы UOP приведена на рис. 4.2. Сырье — бензол и пропан-пропиленовую фракцию — смешиваются в емкости 1 в мольном соотношении бензол/пропилен = 10 : 1 и после подогрева в рекуператоре и дополнительном перегревателе подают на верх полного адабатического реактора — алкилатора 2. Процесс алкилирования протекает при температуре около 200 °С и давлении 2,8—4,2 МПа. Для

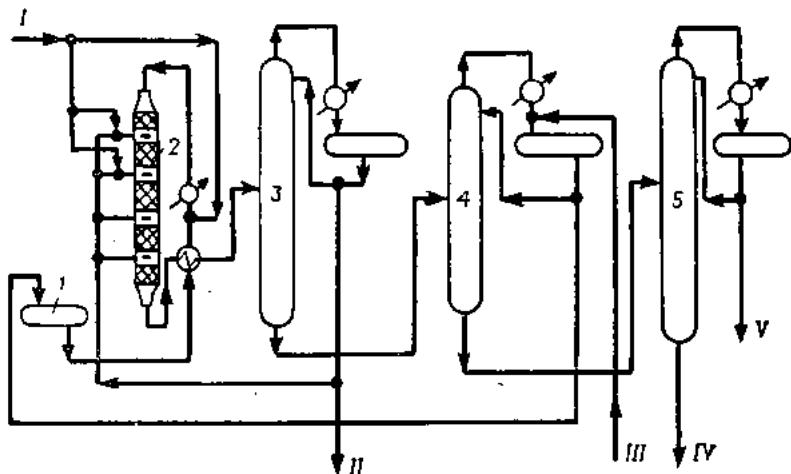


Рис. 4.2. Схема процесса получения изопропилбензола на фосфорно-кислотном катализаторе по методу фирмы UOP:

1 — смеситель; 2 — алкилатор; 3 — депропанизатор; 4 — ректификационная колонна для выделения бензола; 5 — ректификационная колонна для выделения изопропилбензола;

I — вода; II — пропан; III — свежий бензол; IV — смесь поливалкилбензолов; V — изопропилбензол высокой чистоты.

регулирования температуры в несколько точек по высоте реактора вводится рециркулирующий пропан. Для поддержания стабильной активности катализатора в исходную шихту и в потоки пропана подается вода. Срок службы катализатора — около 3 лет.

Вышедший с низа реактора 2 алкилат отдаст в рекуператоре теплоту сырью и поступает в депропанизатор 3. Отбиаемый с верха депропанизатора пропан возвращается в цикл. Часть пропана, эквивалентная количеству, выносимому со свежим сырьем, выводится из системы. Кубовый продукт депропанизатора направляется в колонну выделения бензола 4. Дистиллят этой колонны смешивается со свежим бензолом и подается на стадию алкилирования. Остаток из куба колонны 4 поступает в колонну выделения товарного ИПБ 5, где производится отделение последнего от ди- и полинизопропилбензолов, которые либо скрывают, либо направляют на специальную установку трансалкилирования.

Алкилирование бензола высшими олефинами

Алкилбензолы с радикалом C_{10} — C_{18} в настоящее время являются основным видом нефтехимического сырья для производства поверхностно-активных веществ (ПАВ).

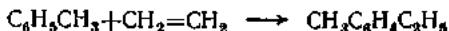
В качестве катализаторов для алкилирования бензола высшими олефинами могут использоваться H_2SO_4 , $AlCl_3$, NH_4F , BF_3 на носителях, а также гетерополикислоты, алюмосиликаты и цеолиты. Промышленное использование для получения высших алкилбензолов находят главным образом $AlCl_3$ и NH_4F .

Получение винилтолуола

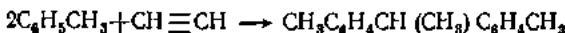
Ресурсы толуола превышают возможности использования его в качестве растворителя и в нефтехимических синтезах. В то же время пластические массы и сополимеры на основе винилтолуола, получаемого из толуола, по ряду свойств превосходят полимеры и сополимеры стирола, получаемого из дефицитного бензола.

Существуют три основных метода двухстадийного синтеза винилтолуола. Первые стадии:

- 1) алкилирование толуола этиленом



- 2) алкилирование толуола ацетиленом



- 3) конденсация толуола с ацетальдегидом



Для первого метода конечной стадией процесса является дегидрирование этилтолуола, для последних двух методов на второй стадии образовавшиеся дитолилэтаны подвергают каталитическому крекингу.

Алкилирование толуола ацетиленом при температурах 27—300 °C протекает преимущественно до 1,1-дитолилэтана.

Для реакции конденсации толуола с альдегидами также благоприятны низкие температуры.

Реакции дегидрирования этилтолуола и крекинга дитолилэтана осуществляются лишь при высоких температурах и протекают, в отличие от реакций алкилирования, с поглощением теплоты.

Промышленное производство винилтолуола основано на указанных выше методах. Этиленовый метод реализован фирмой Dow Chemical Co. Технологическая схема стадии алкилирования толуола этиленом на $AlCl_3$ приведена на рис. 4.3.

Процесс ведут при атмосферном давлении, температуре 75—95 °C и мольном соотношении толуол/этилен = (1,7 ± 3) : 1. Удельная скорость подачи реагентов определяется скоростью растворения этилена в толуоле и скоростью теплосъема.

Толуол, этилен, $AlCl_3$ и хлористый этан дозируют в алкилатор 2, откуда через холодильник 3 и сепаратор 4 каталитический комплекс возвращают в алкилатор, а отделенный от комплекса алкилат поступает в колонны выделения толуола 6, этилтолуолов 7, о-этилтолуола 8 иdealкилирования полистилтолуолов 9. Выход алкилата достигает 96% в расчете на толуол и 97% на этилен.

Дегидрирование смеси *m*- и *n*-этилтолуола осуществляют в присутствии смеси окислов металлов, основным компонентом которых является ZnO , Fe_2O_3 или MgO . Дегидрирование на свежем катализаторе ведут при 580 °C. По мере падения активности катализатора температуру повышают постепенно до 610—620 °C. Массовое соотношение водяной пар/этилтолуол равно 2,5 : 1, удельная объемная скорость подачи сырьевой смеси составляет 0,5—2 ч⁻¹. При атмосферном давлении степень превращения этилтолуола составляет 28—32%, при остаточном давлении 10 кПа (75 мм рт. ст.) — 80—85%. Выход винилтолуола (с рециркуляцией) достигает 90—92%.

Ацетиленовый метод реализован фирмой Clariant Co. В качестве катализатора первой стадии применяют 94—98%-ную H_2SO_4 с добавкой $HgSO_4$.

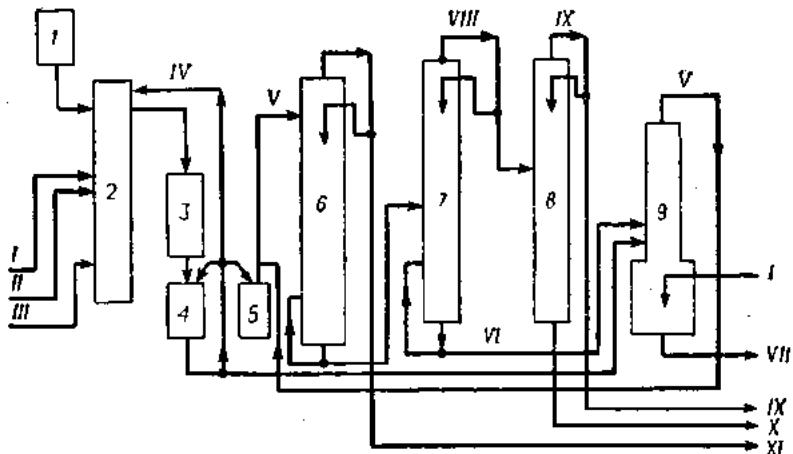


Рис. 4.3. Схема стадий алкилирования толуола этиленом на AlCl_3 (Dow Chemical Co):

1 — емкость для AlCl_3 ; 2 — алкилатор; 3 — холодильник катализитического комплекса; 4 — емкость-сепаратор катализитического комплекса; 5 — емкость для алкилата; 6 — колонна для выделения толуола; 7 — колонна для выделения этилтолуолов; 8 — колонна для выделения о-этилтолуола; 9 — реактор дегидрирования полистилтолуолов; I — толуол; II — хлористый этил; III — этилен; IV — комплекс AlCl_3 ; V — смесь толуола и этилтолуолов; VI — полистилтолуолы; VII — смолы; VIII — смесь изомеров этилтолуола; IX — о-этилтолуол; X — смесь м- и п-этилтолуола; XI — толуол с присмесью бензола и хинолов.

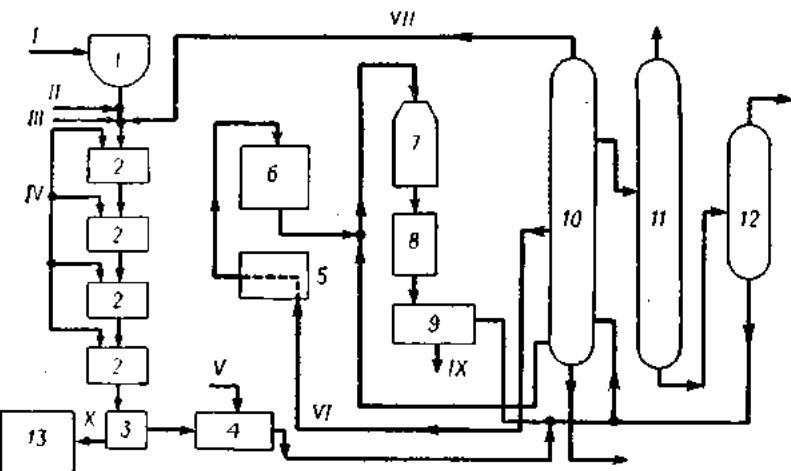


Рис. 4.4. Схема производства винилтолуола на основе ацетиlena и толуола:

1 — дозатор сульфата ртути; 2 — реакторы (алкинолаторы); 3 — разделитель; 4 — нейтрализатор; 5 — испаритель-перегреватель; 6 — секция крекинга; 7 — котел-утепленный; 8 — конденсатор; 9 — разделитель; 10 — комбинированная колонна; 11 — отгонная колонна; 12 — колонна ректификации винилтолуола; 13 — секция регенерации сульфата ртути и серной кислоты;

I — сульфат ртути; *II* — серная кислота; *III* — толуол; *IV* — ацетилен; *V* — едкий натр; *VI* — ДТЭ на креинг; *VII* — толуол в рецикль; *VIII* — этилтолуол; *IX* — отходы (смолы); *X* — катализатор.

Процесс алкилирования ведут при атмосферном давлении и температуре 0—10 °С, мольном соотношении толуол/ацетилен = (8÷12) : 1 и массовом соотношении толуол/серная кислота = (7÷10) : 1, применяя интенсивное перемешивание. Степень превращения ацетиленла достигает 100%, выход дитолилэтана (ДТЭ) — 85%.

Крекинг ДТЭ проводят при атмосферном или пониженном давлении, температуре 480—525 °С, мольном соотношении вода/ДТЭ = (10÷100) : 1, удельной объемной скорости подачи ДТЭ 1—1,5 ч⁻¹ и длительности рабочего цикла 1—1,5 ч. В качестве катализатора применяют таблетки или зерна из каолина и других природных глин, а также различные окислы и алюмосиликаты. Степень превращения ДТЭ возрастает с увеличением внешней поверхности катализатора и достигает 75—85% при содержании в продукте крекинга 35—40% винилтолуола.

Технологическая схема процесса получения винилтолуола на основе толуола и ацетиленла представлена на рис. 4.4. Потоки толуола и H_2SO_4 с добавкой $HgSO_4$ из дозатора 1 подают последовательно в каскад реакторов 2 с мешалками, в которые параллельно поступает ацетилен. После отделения катализаторного слоя в разделителе 3 алкилат нейтрализуют в аппарате 4 и разделяют в комбинированной колонне 10, откуда дитолилэтан подают через перегреватель 5 в секцию крекинга 6. Катализат крекинга через систему утилизации теплоты и сепарации (7—9) поступает в колонну 10 и в колонны 11 и 12 для выделения толуола, дитолилэтана, винилтолуола и побочного образующегося при крекинге ДТЭ этилтолуола. Слой катализатора из разделителя 3 направляют в секцию регенерации 13.

Ацетальдегидный метод исключает применение взрывоопасного ацетиленла и токсичного ртутного катализатора и упрощает технологическую схему процесса.

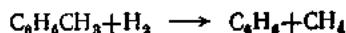
Метод получения ДТЭ практически не отражается на результатах крекинга, но определяет мольное соотношение орто- и параизомеров: в ацетиленовом — 35 : 65, в ацетальдегидном — 10 : 90.

4.2. Деалкилирование алкилароматических углеводородов

Деалкилированием алкилароматических углеводородов называют реакции отщепления алкильных групп, приводящие к образованию ароматического углеводорода меньшей молекулярной массы, чем исходный. Деалкилирование применяют в основном для получения бензола из толуола и высших аликилбензолов, а также нафтилина из его гомологов.

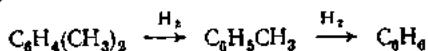
Деалкилирование алкилароматических углеводородов осуществляют при взаимодействии с водородом, водяным паром. Кроме того, деалкилирование протекает на катализаторах кислотного типа (алюмосиликаты, галогенированная окись алюминия). В присутствии этих катализаторов при 350—600 °С алкилбензолы, содержащие не менее двух атомов С в боковой цепи, распадаются с образованием бензола и олефина. Скорость деалкилирования возрастает с увеличением длины цепи и степени ее разветвленности. В присутствии катализаторов кислотного типа метилароматические углеводороды подвергаются диспропорционированию.

Гидродеалкилированием называют реакции алкилароматических углеводородов с водородом, приводящие к образованию алкилароматического углеводорода меньшей молекулярной массы и алкана:

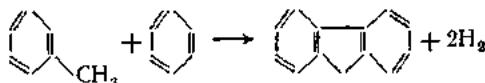
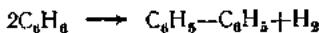


Реакции экзотермичны (для гидродеалкилирования толуола 50 кДж/моль). Равновесная степень превращения толуола в интервале температур от обычных до 800 °С составляет более 90%. Реакции гидродеалкилирования осуществляют в присутствии катализаторов при 350—650 °С или без них (термическая) при 650—800 °С и повышенных давлениях.

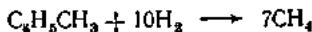
При деалкилировании полиалкилбензолов отщепление боковой цепи происходит ступенчато, в продуктах реакции присутствуют бензол и частично деалкилированные углеводороды:



Побочные превращения включают реакции конденсации и распада ароматических ядер. Протеканию реакций конденсации благоприятствуют повышение температуры и снижение парциального давления водорода. Продуктами конденсации являются дифенил и его производные, а также полициклические углеводороды



Гидрокрекинг ароматических углеводородов с образованием метана



приводит не только к снижению выхода целевого продукта, но и вследствие высокого экзотермического эффекта (580 кДж/моль) затрудняет осуществление реакции гидроалкилирования.

Целевые и побочные реакции, протекающие при гидроалкилировании алкилнафталинов, аналогичны реакциям алкилбензолов.

Термическое гидроалкилирование осуществляют при $t = 650 \div 850^\circ\text{C}$ и $\rho_{\text{H}_2} = 3,0 \div 7,0$ МПа. Скорость гидроалкилирования толуола описывается уравнением первого порядка по толуолу, порядок по водороду 0,5. Энергия активации гидроалкилирования толуола и ксиолов 210 ± 20 кДж/моль. Скорость термического гидроалкилирования ксиолов выше, чем толуола, и убывает в ряду $\alpha > \text{l-} > m\text{-ксиол}$. Реакция деалкилирования протекает по радикально-цепному механизму.

Кинетика термического гидроалкилирования алкилнафталинов аналогична рассмотренной для алкилбензолов. При $t = 560 \div 800^\circ\text{C}$ и $\rho_{\text{H}_2} = 1,5 \div 10$ МПа энергии активации гидроалкилирования α - и β -метилнафталинов составляют 210 ± 20 кДж/моль. Скорость деалкилирования α -изомера примерно в два раза выше, чем β -изомера.

Катализитическое гидроалкилирование может быть осуществлено в широком интервале температур ($300 \div 680^\circ\text{C}$) в зависимости от применяемых катализаторов. По активности катализаторы могут быть классифицированы на малоактивные — кокс, активный уголь, окислы цинка, ванадия, магния и др.; умеренно активные — алюмо-молибденовый, алюмо-кобальт-молибденовый, алюмо-хромовый, хром и молибден на угле, платина на носителях; высокоактивные — никель на носителях (окислы алюминия, хрома, алюмосиликаты, силикагель), родий, иридий, осмий на окиси алюминия.

Малоактивные катализаторы проявляют активность при температурах термических процессов ($> 650^\circ\text{C}$). Катализаторы умеренной активности используют при $550 \div 680^\circ\text{C}$. Высокоактивные катализаторы можно применять при $300 \div 550^\circ\text{C}$.

Никель, как и металлы платиновой группы, обладает высокой гидрирующей активностью, что при низких температурах и повышенных давлениях водорода обусловливает протекание реакций гидрирования ароматических и гидрокрекинга нафтеновых углеводородов. Металлы платиновой группы на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализируют гидроалкилирование толуола при $350 \div 550^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении. Их активность снижается в ряду: $\text{Rh} > \text{Ir} > \text{Os} > \text{Pd}, \text{Ru}, \text{Pt}$. На $\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Rh}, \text{Os}$ селективность деалкилирования превышает 90%. Кажущиеся энергии активации составляют (в кДж/моль): на $\text{Ru} = 121$, $\text{Rh} = 125$, $\text{Pd} = 155$, $\text{Os} = 71$, $\text{Ir} = 109$, $\text{Pt} = 138$.

Для промышленных целей используют катализаторы с умеренной активностью. Для повышения селективности и снижения коксообразования их в ряде

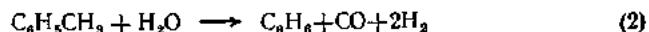
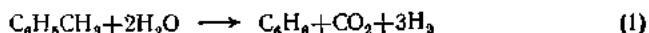
случаев промотируют добавками щелочных и щелочноземельных металлов, а также вводят в реакционную зону водяной пар. При гидродеалкилировании толуола на алюмо-хромовом и алюмо-молибденовом катализаторах порядки реакций по сырью и водороду соответственно равны 1 и 0,3—0,5. Скорость гидродеалкилирования растет по мере увеличения числа метильных групп в следующем ряду (алюмо-молибденовый катализатор, 520 °С, 10 МПа):

Толуол	1
<i>m</i> -Ксиол	1,2
1,3,5-Триметилбензол	1,9
<i>n</i> -Ксиол	2,1
1,2,4-Триметилбензол	2,9
<i>o</i> -Ксиол	3,5
1,2,3-Триметилбензол	5,4

Метилнафталины гидродеалкилируются на тех же катализаторах с большей скоростью, чем метилбензолы.

Скорость гидродеалкилирования возрастает в ряду: β -метилнафталин < α -метилнафталин < диметилнафталины.

При деалкилировании с водяным паром бензол получается в результате реакций:



За счет образующегося водорода может протекать реакция гидродеалкилирования толуола. Побочные реакции приводят к расщеплению бензольного кольца.

Равновесные степени превращения толуола по реакциям, указанным выше, при стехиометрическом соотношении реагентов и атмосферном давлении приведены ниже:

Temperatura, °C	Степень превращения, %	
	(1)	(2)
327	48	23
427	73	62
527	87	90
627	93	92

Эндотермический эффект реакции (1) составляет 130—138 кДж/моль, реакции (2) — 167—175 кДж/моль.

В качестве носителей для никелевых катализаторов деалкилирования с водяным паром применяют окислы хрома, алюминия, бериллия, кремния, магния, кальция, цинка. Лучшие результаты получены на катализаторах с 20—60%-ным содержанием Ni, осажденных на окислах хрома и бериллия.

Наиболее активным катализатором является Rh на γ -Al₂O₃. Активность металлов платиновой группы, нанесенных в эквивалентных отношениях [0,6% (ат.)] на γ -Al₂O₃ снижается в ряду Rh > Ir > Pt, Pd, Ru > Os.

Деалкилирование с водяным паром осуществляют при 300—700 °С и давлении до 3 МПа. Скорость деалкилирования толуола на Ni и Rh катализаторах при небольших степенях превращения описывается уравнением нулевого порядка по обоим реагентам. На Rh деалкилирование тормозится окисью углерода (одним из продуктов реакции). Кажущаяся энергия активации реакции деалкилирования на Ni и металлах платиновой группы находится в пределах 113—167 кДж/моль. С увеличением числа метильных групп скорость деалкилирования на Ni и Rh возрастает в одном ряду: толуол < *m*-ксиол, *n*-ксиол < 1,3,5-триметилбензол, и убывает в другом: толуол > *o*-ксиол > 1,2,3-триметилбензол.

Деалкилирование толуола с водяным паром на промотированном катализаторе, содержащем металл платиновой группы, осуществляют при 400—520 °С, давлении 0,5—2 МПа, мольном соотношении вода/толуол = (4+6) : 1 и объемной скорости подачи сырья 1—2 ч^{-1} . Степень превращения толуола — 60%, селективность деалкилирования — около 95%. Газообразные продукты в зависимости от применяемых условий содержат [в % (об.)]: Н₂ — 50—66; CO₂ — 22—27; CO — 0,2—0,8; CH₄ — 7—25. Деалкилирование с водяным паром в промышленности не реализовано.

Дляdealкилирования деструктивным окислением кислородом предложены катализаторы, содержащие окислы хрома с до-

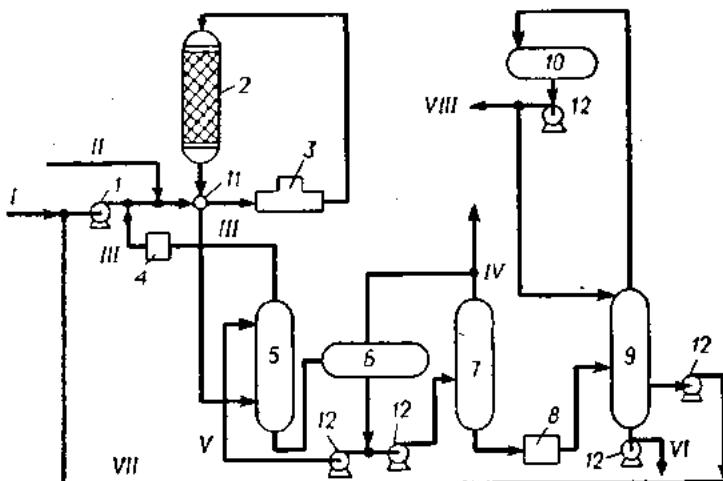


Рис. 4.5. Схема процесса катализитического гидродеалкилирования толуола

I — сырьевой насос; *2* — реактор; *3* — печь для подогрева сырья и газа; *4* — компрессор для циркуляции водородсодержащего газа; *5* — газосепаратор высокого давления; *6* — газосепаратор низкого давления; *7* — стабилизационная колонна; *8* — аппарат для адсорбционной очистки бензола глиной; *9* — ректификационная колонна; *10* — емкость для орошения; *11* — теплообменник; *12* — насосы;

для брошения; II — гептабензопиридин; III — насос; I — сырье; II — свежий водородсодержащий газ; III — циркулирующий водородсодержащий газ; IV — сбрасываемый газ; V — дегазированный катализат, используемый в качестве абсорбента; VI — полициклическая ароматика; VII — толуол на рециркуляцию; VIII — бензин.

бавками окислов меди, ванадия, серебра, марганца. Деалкилирование протекает неселективно и с малым выходом целевого продукта (500 °C).

При окислении метилнафтилина на ванадиевом катализаторе при 325 °C выход нафтидана равен 4%.

Производство бензола и нафталина из их гомологов в промышленности осуществляют с помощью процессов термического и катализитического гидродеалкилирования. В качестве сырья для производства бензола используют толуол, в меньшей степени — ароматические углеводороды C_6 — C_8 , а также гидроблагороженные бензины пиролиза, содержащие до 30% (масс.) неароматических углеводородов.

Гидроалкилирование проводят по схеме гидрогенационных процессов с рециркуляцией водородсодержащего газа (рис. 4.5). Сыре совместно с водородсодержащим газом подогревают в теплообменнике 11 и печи 3 и направляют в реактор 2. Температура в реакторе, возрастающая за счет теплоты реакции, регулируется подачей холодного водорода и сырья между слоями катализатора. Про-

дукты реакции охлаждают, конденсируют и направляют в газосепараторы высокого 5 и низкого 6 давления. Жидкие продукты подвергают стабилизации в колонне 7 и очистке глиной в аппарате 8. Бензол выделяют ректификацией в колонне 9, неприваренный толуол и бициклические углеводороды (дифенилы) возвращают в реактор.

Полициклическую ароматику выводят из куба колонны 9. С целью снижения расхода водорода рециркулирующий газ очищают от метана криогенным способом либо абсорбцией. Абсорбция проводится в сепараторе высокого давления 5. Абсорбентом служит катализат, легазированый в сепараторе низкого давления 6. Выделяющийся из газосепаратора низкого давления 6 газ выводят, часть катализата возвращают в сепаратор 5, а другую часть направляют в стабилизационную колонну 7. Очищенный от метана газ из сепаратора высокого давления 5 компрессором 4 возвращают в реактор 2.

Каталитическое гидроалкилирование используется в процессах «Хайдил» (фирма UOP), «Детол» и «Пиротол» (фирма Houdry). Процессы осуществляют при 600—650 °С и давлении 3,5—6 МПа. В процессе «Хайдил», предположительно, используют алюмо-кобальт-молибденовый катализатор, который регенерируют каждые 3—4 месяца. В процессе «Детол», по литературным данным, применяют алюмохромовский катализатор с добавками щелочных и щелочноземельных металлов. В процессах каталитического гидроалкилирования степень превращения толуола за проход — 60—80%, селективность образования бензола — свыше 95%, что соответствует выходу бензола 80—83% на приваренный толуол. Процесс «Пиротол» предназначен для переработки бензинов пиролиза, в схеме процесса предусмотрена гидроочистка сырья. В условиях процесса алкилароматические углеводороды подвергаются гидроалкилированию, а насыщенные — гидрокрекингу в газообразные продукты. Бензол выделяют ректификацией. Термическое гидроалкилирование осуществляют при 700—800 °С и давлении 4,0—6,0 МПа по схеме, аналогичной каталитическим процессам. Отличием является отсутствие оборудования для регенерации катализатора и применение высоколегированных сталей типа «инколлой» для изготовления отдельных частей реакционного узла. Эксплуатируются процессы HDA (гидроалкилирование, Atlantic Refining Co и Hydrocarbon Research Inc.), THD (термическое гидроалкилирование, Gulf Research and Development Co) и MHC (термическое гидроалкилирование, Mitsubishi Petrochemical Co). В схеме процесса MHC предусмотрена гидростабилизация и гидроочистка фракции 70—150 °С пиролизного бензина. Гидроочищенное сырье в потоке (без конденсации) поступает в реактор гидроалкилирования. Материальные балансыdealкилирования толуола и бензинов пиролиза в термических и каталитических процессах близки.

Для производства нафталина используют ароматизированные фракции (выкипающие при 200—300 °С), выделенные из дистиллятов каталитического риформинга, крекинга, пиролиза и каменноугольной смолы. Предпочтительно применение сырья с минимальным содержанием неароматических углеводородов. Концентрацию бициклических углеводородов и газойлья каталитического крекинга повышают с помощью экстракции фурфуролом, пиридином и другими растворителями. Схемы гидроалкилирования алкилнафталинов аналогичны схемам процессов dealкилирования толуола. Наряду с нафталином, который выделяют кристаллизацией или ректификацией, получают бензиновые фракции с высоким содержанием бензола. В промышленной практике нафталин получают с помощью каталитических процессов «Хайдил» (UOP), «Юнидак» (Union Oil Co of California) и термических процессов фирм Monsanto Chemical Co и Sun Oil Co.

Процессы «Юнидак» осуществляют при 540—600 °С, давлении 5,0 МПа и мольном соотношении водород/сырец = (5÷10) : 1. В реакционную зону вводят водяной пар. Нафталин выделяют кристаллизацией. Процесс «Хайдил» осуществляют при 640 °С и давлении 5,0 МПа.

Термическое гидроалкилирование алкилнафталинов проводят при $t = 680 \pm 740$ °С и $p_H = 5,0$ МПа. При использовании в качестве сырья газойля каталитического крекинга его подвергают экстракции. Экстракт гидроочищают от сернистых соединений. При использовании дистиллятов каталитического риформинга (проведение экстракции и гидроочистки не требуется) достигается более высокий выход нафталина (50—51% вместо 40%).

4.3. Алкилирование парафинов олефиновыми углеводородами

В производстве автомобильных бензинов наблюдается постоянная тенденция к повышению их октанового числа, так как использование высокооктановых бензинов позволяет без увеличения габаритов повысить мощность карбюраторных двигателей с одновременным снижением удельного расхода топлива. К 1980 г. основные сорта автобензинов должны будут иметь октановое число порядка 93—95 и потребность в них возрастет в 1,5 раза. Наряду с этим по соображениям охраны окружающей среды резко сокращается производство этилированных бензинов или значительно уменьшается содержание в них тетраалкилсуницина, что вызвано не только выбросом в атмосферу токсичных соединений углерода, серы и азота в составе выхлопных газов, но и отравляющим воздействием продуктов разложения тетраалкилсуницина на катализаторы дожигания выхлопных газов двигателей. В этой связи особенно целесообразно увеличение содержания высокооктановых изопарафиновых компонентов в автобензине, которые, имея высокое октановое число по исследовательскому методу (и. м.), обладают низкой чувствительностью. Продукты сгорания изопарафинов содержат небольшие количества токсичных веществ.

Октановые числа (по исследовательскому методу) основных изопарафинов C_6-C_8 , образующихся в реакциях алкилирования и изомеризации, представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Октановые числа (и. м.) изопарафиновых углеводородов C_6-C_8

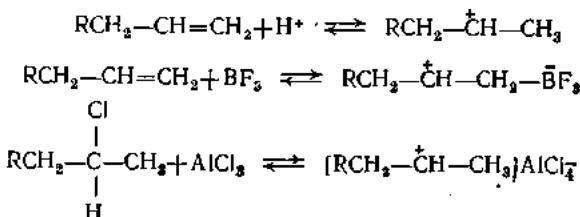
Углеводороды	Температура кипения, °C	Октановое число
2-Метилбутан	27,8	92,3
2,2-Диметилпропан	9,5	92
2-Метилпентан	60,3	73,4
2,2-Диметилбутан	49,7	92
3-Метилпентан	63,2	74,5
2,3-Диметилбутан	58,0	103,5
2,2-Диметилпентан	78,9	92,8
2,3-Диметилпентан	90,0	91
2,4-Диметилпентан	80,0	83
3,3-Диметилпентан	86,1	81
2,2,3-Триметилбутан	80,8	112,2
2-Метилгексан	90,1	42,4
3-Метилгептан	117,2	35
2,3-Диметилгексан	115,8	71,3
2,5-Диметилгексан	108,5	55,5
3,4-Диметилгексан	118,7	76,3
2,2,3-Триметилпентан	110,1	109,5
2,2,4-Триметилпентан	99,3	100
2,3,4-Триметилпентан	112,8	102,7
2,3,3-Триметилпентан	113,6	106,7
3-Метил-3-этилпентан	118,4	91
2,2,3,3-Тетраметилбутан	106,5	103

В основе процессов производства высокооктановых изопарафинов лежат реакции изомеризации и-парафинов и алкилирования парафиновых углеводородов олефиновыми углеводородами C_2-C_5 .

По механизму реакции алкилирования относятся к двум основным группам: 1) реакции кислотно-кatalитического алкилирования; 2) реакции термического алкилирования.

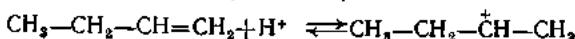
Кислотно-катализитическое алкилирование

В основе процессов алкилирования изопарафинов олефиновыми углеводородами, катализируемых кислотными катализаторами, лежат реакции, протекающие по карбкатионному механизму. Карбкатионы в зависимости от типа используемой кислоты могут быть образованы несколькими способами:

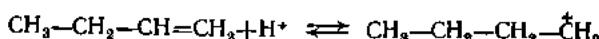


Продолжительность жизни ионов карбония колеблется в широком временном интервале в зависимости от их сольватации, структуры и индуктивных эффектов.

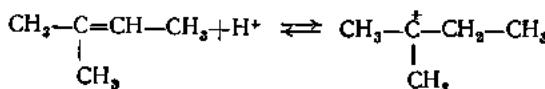
Образование ионов карбония подчиняется определенным правилам. Так, при взаимодействии протона с ациклическими олефинами нормального строения с большей вероятностью получается вторичный карбкатион



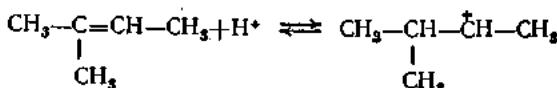
ч.м первичный



т. е. присоединение протона происходит в соответствии с правилом Марковникова. Протонирование ациклических олефинов изостроения с двойной связью в β -положении с большей легкостью дает третичный карбкатион



ч.м вторичный

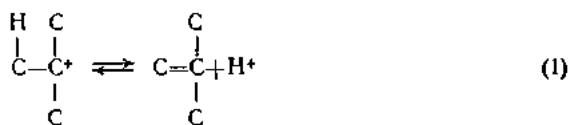


Сказанное подтверждается значениями теплот образования ($\Delta H_{\text{обр}}$) некоторых несольватированных карбкатионов:

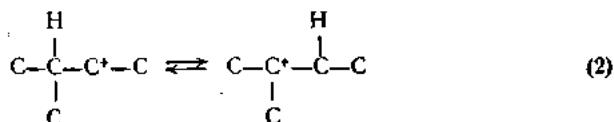
	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$
$\overset{\ddagger}{\text{C}}\text{H}$	1100
$\text{CH}_3-\overset{\ddagger}{\text{C}}\text{H}_2$	941
$\text{CH}_3-\overset{\ddagger}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2$	907
$\text{CH}_3-\overset{\ddagger}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	798
$\text{CH}_3-\overset{\ddagger}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	869
$\text{CH}_3-\overset{\ddagger}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\overset{\ddagger}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	760
$(\text{CH}_3)_3\overset{\ddagger}{\text{C}}\text{H}$	697

В порядке уменьшения стабильности карбкатионы располагаются в ряду: третичный > вторичный > первичный.

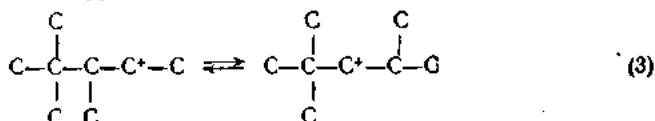
В ходе катализитического алкилирования парафиновых углеводородов карб-
катионы претерпевают ряд реакций:



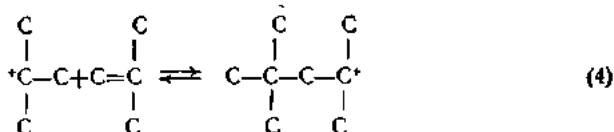
мигрирование гидрид-иона



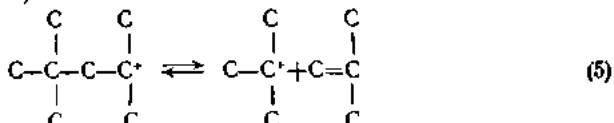
мигрирование метильной группы



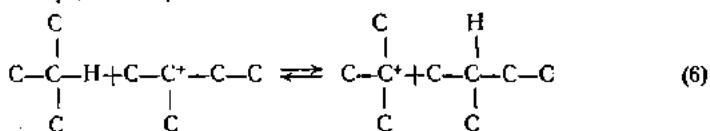
присоединение к олеину



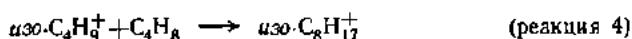
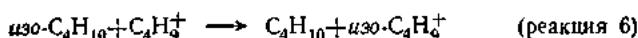
крекинг (β -расщепление)



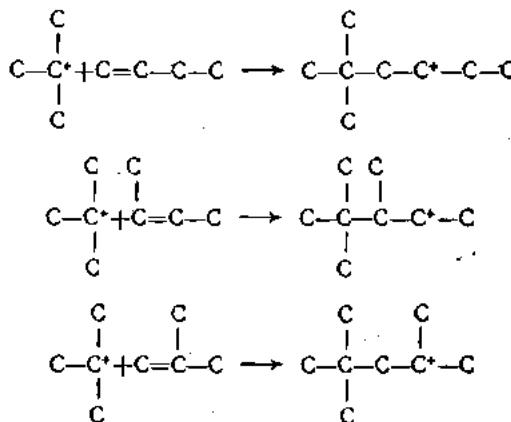
отщепление или передача гидрид-иона



В соответствии с представленными реакциями карбоний-ионов взаимодействие изопарафинов с ациклическими олеиновыми углеводородами, например изобутана с бутенами, осуществляется по схеме:



На этой последней стадии генерируется *трет*-бутилкарион, который продолжает цепную реакцию алкилирования. При этом в зависимости от строения взятого бутена могут образовываться (по реакции 4) различные октильные карбкатионы:



Для кислотно-катализированного алкилирования изопарафинов ациклическими олефинами имеется ряд общих факторов, определяющих выход и качество алкилатов:

- 1) несмотря на то, что алкилирование *н*-бутана и изобутана термодинамически равновероятно, в реакции кислотно-катализированного алкилирования вступают только изопарафины, имеющие третичный атом углерода;
- 2) лишь сильные кислоты обеспечивают переход гидрид-иона, причем скорость таких переходов снижается с уменьшением концентрации кислоты;
- 3) олеиновые углеводороды хорошо и быстро растворяются в кислотах, что способствует протеканию побочных реакций, ухудшающих качество алкилатов, поэтому первоначальное содержание олеиновых в реакционной среде должно быть минимальным;
- 4) плохая растворимость парафинов в кислотах требует высокой степени диспергирования реакционной массы с целью создания максимально большой гранулы раздела кислотной и углеводородной фаз, на которой и протекают реакции перехода гидрид-ионов, лимитирующие скорость образования целевых продуктов алкилирования;
- 5) селективность реакций алкилирования изопарафинов тем выше, чем ниже температура реакционной смеси.

Реакции алкилирования изопарафинов олеинами протекают с выделением значительного количества теплоты, необходимость отвода которой следует учитывать при проектировании реакторных устройств. Установленные экспериментально значения тепловых эффектов реакций алкилирования изобутана различным олеиновым сырьем представлены в табл. 4.4.

Расчетным путем тепловой эффект реакции для любого состава олеинового сырья определяют по уравнению:

$$\Delta H = N_1 \Delta H_1 + N_2 \Delta H_2 + \dots + N_t \Delta H_t$$

где ΔH — общий тепловой эффект реакции алкилирования изобутана смесью олеинов; $\Delta H_1, \Delta H_2, \dots, \Delta H_t$ — частные тепловые эффекты реакций алкилирования изобутана индивидуальными олеинами смеси; N_1, N_2, \dots, N_t — массовые концентрации индивидуальных олеинов в сырье, % от их суммы.

Частные тепловые эффекты рассчитывают по уравнению:

$$\Delta H_1 = \Delta H'_1 \frac{A}{100} + \Delta H''_1 \frac{B}{100} + \Delta H'''_1 \frac{C}{100}$$

Таблица 4.4

**Экспериментальные значения тепловых эффектов (ΔH)
реакций алкилирования изобутана олефинами**

Точность определения $\pm 10\%$ при постоянной концентрации смеси серной кислоты 97,9% (масс.).

Олефины	Мольяное соотношение изобутан/олефин	Тепловой эффект реакции, кДж/моль олефина
Изобутилен	3 : 1 *	67
Дизобутилен	2 : 1 *	57
Тринизобутилен	12 : 1 *	68
Бутан-бутиленовая фракция с содержанием непредельных 56% (масс.)	3 : 1 **	80

* Использовался 98%-ный концентрат изобутана.

** Использовался 67%-ный концентрат изобутана.

где ΔH_1 — частный тепловой эффект реакции алкилирования (например, изобутиленом, содержащимся в олефиновом сырье); $\Delta H'_1$, $\Delta H''_1$, $\Delta H'''_1$ — доли частного теплового эффекта, обусловленные образованием из изобутилена соответственно углеводородов до C_2 включительно, C_8 , C_9 и выше; A , B , C — количества образующихся углеводородов, % (масс.) от алкилата.

Константы равновесия реакций алкилирования изобутана этиленом, пропиленом, изобутиленом и 2-метил-2-бутиленом в области температур 298—700 К представлены в табл. 4.5. Содержание целевых продуктов алкилирования изобутана этими олефинами для температурного интервала 300—800 К приведены в табл. 4.6.

Таблица 4.5

Константы равновесия реакций алкилирования изобутана олефинами

Все вещества находятся в газообразном состоянии.

Реакция	Температура, К					
	298	300	400	500	600	700
Этилен + изобутан \rightleftharpoons \rightleftharpoons 2,3-диметилбутан	$2,09 \cdot 10^9$	$1,64 \cdot 10^9$	$9,84 \cdot 10^4$	$2,99 \cdot 10^2$	6,21	0,405
Пропилен + изобутан \rightleftharpoons 2,3-диметилпентан	$4,83 \cdot 10^7$	$3,90 \cdot 10^6$	$6,46 \cdot 10^3$	34,5	1,03	$8,46 \cdot 10^{-2}$
Изобутилен + изобутан \rightleftharpoons 2,2,4-триметилпентан	$1,74 \cdot 10^5$	$1,43 \cdot 10^6$	64,1	0,617	$2,75 \cdot 10^{-2}$	$3,14 \cdot 10^{-3}$
2-Метил-2-бутилен + изобутан \rightleftharpoons 2,2,5-триметилпексан	$5,13 \cdot 10^3$	$4,30 \cdot 10^3$	4,44	$7,45 \cdot 10^{-2}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$7,35 \cdot 10^{-4}$

Промышленная реализация процессов кислотно-катализитического алкилирования основана на использовании катализаторов H_2SO_4 , HF и комплексов $AlCl_3$. В последние годы фирмой Exxon Corp. подготовлен к промышленному внедрению способ алкилирования с использованием FSO_3H .

В настоящее время практически весь объем промышленного производства моторных алкилатов основан на методе кислотно-катализитического алкилирования. Мировое производство алкилата превышает 100 тыс. т/сутки и осуществляется

Таблица 4.6

Содержание продуктов алкилирования [в % (об.)] в равновесной смеси, вычисленное по данным табл. 4.5

Продукт	Температура, К					
	300	400	500	600	700	800
2,3-Диметилбутан	100	97	89	46	8	0
2,3-Диметилпентан	100	96	70	18	2	0
2,2,4-Триметилпентан	100	78	12	1	0	0
2,2,5-Триметилгексан	97	40	3,5	0	0	0

в 20 странах мира, в том числе в СССР и США. Основные производственные мощности сосредоточены в США (98 тыс. т/сутки в 1976 г.).

Первая промышленная установка алкилирования изобутана в присутствии H_2SO_4 была введена в эксплуатацию в США в 1938 г. В СССР промышленная реализация этого процесса начата в 1942 г.

В США сернокислотным алкилированием занимаются около 30 фирм, имеющих более 70 установок с единичными мощностями 150—1640 тыс. т/год. Наибольший объем производства (примерно по 3,7 млн. т/год) приходится на долю компаний Arpetekan Oil и Shell Oil. Общее производство сернокислотного алкилирования в США составило в 1976 г. около 22 млн. т/год.

В США фтористоводородное алкилирование используется примерно 40 фирмами, имеющими свыше 60 установок различной единичной мощности (от 45 до 540 тыс. т/год). Наибольшая мощность — около 1,5 млн. т/год фтористоводородного алкилата — достигнута фирмой Fillips; она же владеет и наиболее крупными в США установками единичной мощности — на 360, 396 и 540 тыс. т/год. На втором месте Mobil Oil Corp. — около 1 млн. т/год, на третьем — Gulf Oil Corp. — 0,75 млн. т/год. Суммарная мощность фтористоводородного алкилирования превышает 10 млн. т/год.

Сернокислотное алкилирование. Важными характеристиками для технологического оформления процессов жидкофазного алкилирования изобутана олефинами в присутствии H_2SO_4 являются взаимные растворимости изобутана и H_2SO_4 . Растворимость изобутана в H_2SO_4 невелика и заметно снижается с уменьшением концентрации кислоты:

Концентрация H_2SO_4 , % (масс.)	99,5	98,7	96,5
Растворимость изобутана в H_2SO_4 при 13,3 °C, % (масс.)	0,10	0,07	0,04

Растворимость серной кислоты в изобутане имеет более низкие значения, вследствие чего необходимо применять интенсивное перемешивание реакционной смеси. При этом октановые характеристики сернокислотного алкилата находятся в прямой пропорциональной зависимости от степени диспергирования.

Наилучшие по качеству алкилаты образуются при использовании 98—99%-ной H_2SO_4 .

Химические свойства примесей в сырье оказывают различное влияние на степень разбавления H_2SO_4 в ходе реакции алкилирования.

Более низкие температуры проведения реакции алкилирования и высокие соотношения изобутан/олефин благоприятно сказываются на выходе и составе алкилатов в расходе H_2SO_4 .

Увеличение времени контакта в интервале 0,6—6,0 мин способствует повышению выхода алкилата и содержания фракции C_9 в алкилате при одновременном росте октанового числа.

Технологические схемы и установки сернокислотного алкилирования изобутина олефинами состоят обычно из секций подготовки сырья, алкилирования, обработки продуктовой смеси и фракционирования алкилата и отличаются в основном типом реактора и системой его охлаждения.

Тип реактора определяется способом перемешивания реакционной смеси: 1) реактор без внутреннего перемешивающего устройства (емкостного и струйного типов); 2) реактор с секционным внутренним перемешиванием (каскадного типа); 3) реактор со сплошным внутренним перемешиванием (контактор).

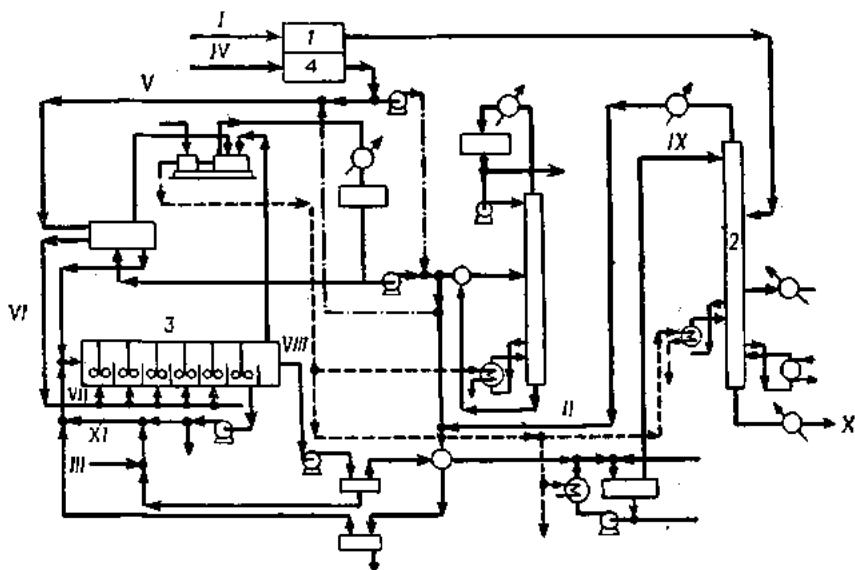


Рис. 4.6. Схема процесса сернокислотного алкилирования в реакторе каскадного типа:

I, 4 — узел очистки сырья; 2 — деизобутанизатор; 3 — реактор;
I — свежий изобутан; II, III — линии подачи изобутана в реактор; IV — свежее олефиновое сырье; V—VII — линии подачи олефинового сырья в реактор; VII — линия вывода алкилата из реактора; IX — линия подачи алкилата на выделение; X — товарный алкилат; XI — рециркулирующая H_2SO_4 .

По типу системы охлаждения реакторы бывают с внешним (емкостные и контакторы) и внутренним (струйные и каскадные) охлаждением; преимущества первых — легкость регулирования состава жидкой фазы и разделения выходящего из реактора потока, вторых — более точное регулирование температуры в реакторе, меньшая материалоемкость системы охлаждения, а для каскадных — еще и меньшая энергоемкость.

Реакторы алкилирования различают также по методу подачи в них углеводородного сырья (раздельная или совместная подача олефинов и изобутана) и по способу ввода олефина (в одной или нескольких точках реактора).

Технологическая схема процесса сернокислотного алкилирования в каскадном реакторе приведена на рис. 4.6. Свежая и циркулирующая кислота, а также потоки, содержащие изобутан, проходят последовательно через все секции реактора (обычно 6—8 секций). Свежий изобутан после очистки в системе I вводят в деизобутанизатор 2 и затем по линиям II и III направляют в каскадный реактор 3. Олефиновое сырье после очистки в системе 4 по линиям V—VII подают параллельными потоками в каждую секцию реактора 3. Давление в реакторе снижается от 0,15—0,20 МПа в первой секции реактора до 0,04—0,08 МПа в последней. После разделения в отстойных зонах реактора углеводородную часть продуктов алкилирования VII нейтрализуют и затем, промыв, вводят по линии IX в деизобутани-

затор 2, из которого товарный алкилат отбирают в виде кубового остатка X. Серную кислоту из отстойных зон рециркулируют в реактор 3.

Удельный объем каскадного реактора составляет 0,24—0,28 объема на 1 объем суточной производительности.

На установке алкилирования с системой испарительного охлаждения отходящим из реактора углеводородным потоком испарению подвергается как поток углеводородов из кислотоотстойника, пропускаемый через холодильный пучок труб контактора и емкость-ловушку однократного испарения, так и жидкую часть

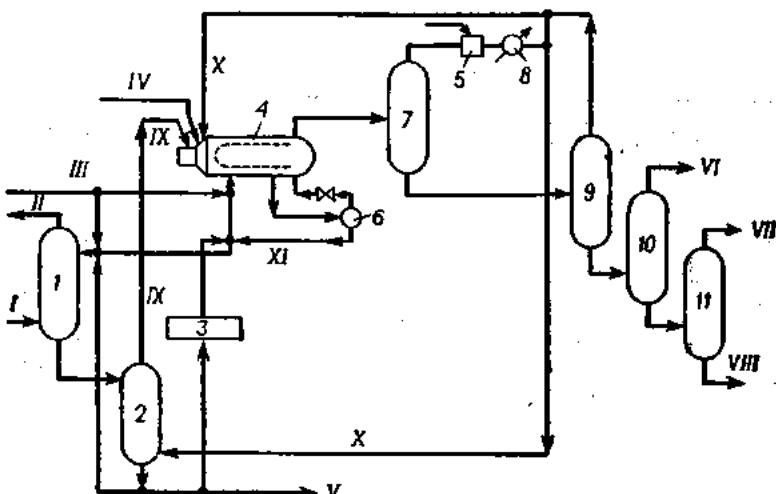


Рис. 4.7. Схема процесса алкилирования изобутана с алкилсульфатной регенерацией серной кислоты:

I — абсорбер; 2 — экстрактор; 3 — узел очистки; 4 — контактор; 5 — компрессор; 6 — кислотоотстойник; 7 — сепаратор; 8 — холодильник; 9 — девазобутанайзер; 10 — дебутанайзер; 11 — колонна вторичной ректификации;

I — олефины; II — газы; III — свежая H_2SO_4 ; IV — углеводородное сырье; V — остаток из переработки; VI — бутан; VII — легкий алкилат; VIII — тяжелый алкилат; IX — алкилсульфаты; X — изобутан; XI — рециркулирующая H_2SO_4 .

хладагента из дегидрататора и компрессора. На установках применяют от 4 до 10 контакторов. Расчетный удельный объем контактора составляет 0,09—0,11 объема на 1 объем суточной производительности.

Типичные данные о выходах и качестве алкилатов в зависимости от вида олеинового сырья представлены в табл. 4.7, а углеводородный состав алкилатов в зависимости от структуры олефинов — в табл. 4.8. Сравнение показателей работы отделений алкилирования с различными реакторами на одинаковом сырье проведено в табл. 4.9.

Отработанную H_2SO_4 утилизируют или регенерируют. Трудности регенерации возрастают с накоплением в кислоте органических компонентов.

Экономические соображения привели к разработке методов химической регенерации отработанного катализатора. Показателен в этом отношении процесс алкилирования изобутана с алкилсульфатной регенерацией серной кислоты (рис. 4.7), позволяющий сократить расход свежей серной кислоты на 50%.

Часть отработанной серной кислоты из реактора (контактора) 4 через кислотоотстойник 6 подают в верхнюю часть абсорбера 1, вниз которого поступают олефины. Образовавшиеся алкилсульфаты с верха экстрактора 2 вместе с экстрагентом — частью циркулирующего изобутана — направляют в реактор 4, куда поступают также свежая H_2SO_4 , сырье и циркулирующие H_2SO_4 и изобутан. Алкилат VII и VIII выделяют в трехколонной системе: дебутанайзер 9 — дебутанизатор 10 — колонна вторичной ректификации 11.

Таблица 4.7

Типичные данные о выходах и качестве алкилатов сернокислотного процесса

Показатели	Исходное олефиновое сырье		
	пропилен	бутылены	амилены
Расход изобутана, % (об.) на олефины	127—132	110—116	96—114
Теплота реакции, кДж/кг олефина	1950	1430	1160
Общий выход алкилата, % на олефин	175—178	170—172	155—160
Удельный расход кислоты (отработка с 98 до 90%), кг/м ³ суммарного алкилата	216—240	48—72	120
Октановое число:			
исследовательский метод (и. м.), без тетраэтилсвинцица (ТЭС)	89—92	94—97	92—93
и. м., 0,8 мл/л ТЭС	101,6—103	104,2—106,6	103—103,7
моторный метод (м. м.), без ТЭС	88—90	92—94	91
м. м., 0,8 мл/л ТЭС	99—101	100—104	98—100

Таблица 4.8

Углеводородный состав алкилатов [в % (масс.)], полученных при алкилировании изобутана бутиленами и амиленами

Температура 7 °С, катализатор — 96%-ная H₂SO₄, объемная скорость подачи олефина 0,22 см³.

Углеводороды в алкилате	Олефины					
	2-бутиен	1-бутиен	изобутилен	2-метил-1-бутиен	2-метил-2-бутиен	2-пентен
Изопентан	2,67	3,00	6,42	19,33	16,91	12,20
Изогексаны	3,52	3,42	4,01	5,28	4,29	1,4
2,4-Диметилпентан	2,11	2,33	3,41	2,05	2,42	0,72
2,3-Диметилпентан	1,23	1,29	2,29	1,48	1,53	0,48
2,2,4-Триметилпентан	31,14	31,05	29,17	18,97	17,72	9,87
2,5-Диметилгексан	9,16	11,23	9,68	7,96	7,14	2,81
2,4-Диметилгексан						
2,2,3-Триметилпентан		—		—	—	—
2,3,4-Триметилпентан	42,24		23,49			
2,3,3-Триметилпентан		39,80		15,85	15,27	7,92
2,3-Диметилгексан	2,14	2,02	5,57	11,82	14,84	52,41
2,2,5-Триметилгексан						
Другие изовонаны	0,6	0,79	1,93	3,48	4,18	9,12
Изодеканы	5,19	5,07	14,03	13,78	15,70	3,07

Таблица 4.9

Показатели работы отделений алкилирования с различными реакторами на промышленном бутан-бутилековом сырье

Показатели	Средние значения для реактора		
	вертикального с аммиачным охлаждением *	каскадного пятиступенчатого	горизонтального с охлаждением эфлюентом **

Условия алкилирования

Температура, °C	10	2—7	2—7
Давление			
Необходимое для поддержания реагентов в жидкой фазе			
Мощность перемешивания, Вт/(м³ алкилата·сутки)	440—660	960	735
Объемное соотношение изобутан/олефины:			
в олеиновом сырье	1,2	1,2	1,2
в циркулирующем сырье	3—4	3—12	3—12
внешнее	3—4	33,5—16,9	29,6
внутреннее	3—4	500	600
Содержание олефинов в сырье, % (об.)	30	30	30
Объемное соотношение кислота/углеводород	1,1—1,0	1,1—1,0	1,1—1,0
Концентрация H_2SO_4 , % (масс.):			
свежей	98	98	98
в реакторе	96—88	88	91
отработанной	88	88	88

Результаты алкилирования

Концентрация в отходящем потоке: изобутана, % (об.)	35	80,8—49	73
алкилата, % (масс.)	25	12,7	15
Выход в расчете на олефины, %: суммарного алкилата (СА)	170	170	170
легкого алкилата (к. к. 170 °C)	155—160	160—165	160—165
Выход, % (масс.) от СА: легкого алкилата	90—93	93—96	96—98
полимеров	10—7	7—4	2—4
Удельный расход H_2SO_4 , кг/т СА	200—250	100—60	65—70
Октановое число легкого алкилата:			
м. м., без ТЭС	90—91	92—95	92—95
и. м., без ТЭС	—	94—97	94—97
и. м., 3 мл/л ТЭС	—	104—106	104—106

* При параллельной подаче сырья, изобутана в кислоты.

** Четырехреакторная установка.

Показатели сернокислотного процесса улучшают, применяя присадки к катализатору. Влияние присадки Rex-121 на показатели процесса алкилирования изобутиана бутиленами иллюстрируется табл. 4.10, а на состав алкилата — табл. 4.11.

Таблица 4.10

Влияние присадки Rex-121 и серной кислоте на показатели процесса алкилирования изобутиана бутиленами

Показатели	Без присадки	С присадкой	Среднее изменение показателя
Выход алкилата на олефин	1,71	1,80—1,82	+5,5%
Расход изобутилена на олефин	1,27	1,16—1,17	-8,3%
Расход кислоты, кг/м ³ суммарного алкилата	44	37—40	-14,2%
Октановые числа:			
и. м., без ТЭС	96,7	96,4—97,1	+0,1
м. м., без ТЭС	93,2	93,2—93,8	+0,3

Таблица 4.11

Влияние присадки Rex-121 на состав сернокислотного бутиленового алкилата

Углеводороды	Без присадки	С присадкой
C ₅ :		
изопентан	7,8	6,0
и-пентан	0,2	0,4
C ₆ :		
2-метилпентан; 2,3-диметилбутан	6,2	4,7
3-метилпентан	0,3	0,5
C ₇ :		
2,4-диметилпентан; 2,2,3-триметилбутан	3,4	2,9
2- и 3-метилгексаны; 2,3-диметилпентан	1,8	1,6
C ₈ :		
2,2,4-триметилпентан	29,5	34,5
2,4-диметилгексан; 2,5-диметилгексан	6,5	6,6
2,2,3-триметилпентан	1,8	1,2
2,3,4-триметилпентан	14,9	16,0
2,3,3-триметилпентан	17,8	20,0
3,4-диметилгексан; 2,2,5-триметилпентан	2,4	1,9
ΣC_9	1,3	0,8
ΣC_{10}	2,1	1,0
ΣC_{11}	4,0	1,9

В качестве присадок, улучшающих показатели процесса, используются также органические вещества, выделенные из отработанной серной кислоты предшествующих циклов. Такие присадки повышают выход алкилата на 3—6% и его октановое число на 0,5—1, снижают расход кислоты на 14—20%, перепад давления в контакторах и расход энергии на перемешивание.

Фтористоводородное алкилирование. Преимущества фтористоводородного алкилирования по сравнению с сернокислотным:

- 1) легкая регенерируемость катализатора, обеспечивающая меньший его расход (в 100 с лишним раз);
- 2) возможность применения простых реакторных устройств без движущихся и трущихся частей, обусловленная повышенной взаимной растворимостью изобутана и HF;
- 3) возможность применения более высоких температур в реакторе с обычным водяным охлаждением, обусловленная меньшим влиянием температуры на протекание вторичных реакций и снижение качества алкилата;
- 4) небольшая металлоемкость узла алкилирования (необходимый удельный объем реактора составляет 0,0059—0,0107 объема на 1 объем алкилата в сутки, что примерно в 10—15 раз меньше, чем у сернокислотного контактора, и в 25—35 раз меньше, чем у каскадного реактора).

Растворимость жидких изобутана, *n*-бутана и пропана в безводном HF и самого HF в них рассчитывается [в % (масс.)] по эмпирическим уравнениям:

$$\lg W_1 = -\frac{A_1}{T} + B_1; \quad \lg W_2 = -\frac{A_2}{T} + B_2$$

где W_1 — растворимость углеводородов в HF; W_2 — растворимость HF в углеводородах; T — температура, К; A , B — константы. Значения констант A и B даны в табл. 4.12.

Таблица 4.12

Значение констант уравнений растворимости

Углеводороды	Константы			
	A_1	A_2	B_1	B_2
Изобутан	630,3	1010,6	2,69027	3,30518
<i>n</i> -Бутан	569,0	1061,8	2,32359	3,30173
Пропан	605,2	1225,3	2,74152	4,24192

Для области температур 0—60 °С взаимные растворимости изобутана и HF приведены в табл. 4.13.

Таблица 4.13

Взаимная растворимость изобутана и HF
(расчет по данным табл. 4.12)

Температура, °C	Растворимость, % (масс.)		Температура, °C	Растворимость, % (масс.)	
	изобутан в HF	HF в изобу- тане		изобутан в HF	HF в изобу- тане
0	2,4	0,40	20	3,5	1,05
5	2,6	0,47	50	5,4	1,50
10	2,9	0,54	60	6,3	1,87
15	3,2	0,63			

Значительным преимуществом фтористоводородного процесса является лучшее качество алкилата на пропиленовом и обогащенном пропиленом сырье (табл. 4.14) без значительного увеличения расхода катализатора (см. табл. 4.7).

Влияние параметров имеет примерно такой же характер, как и в сернокислотном процессе. Фактор перемешивания играет значительно меньшую роль; объемное соотношение катализатор/углеводороды поддерживает на уровне 1 : 1. Рост соотношения изобутан/олефины способствует увеличению выхода алкилата и улучшению его октановых характеристик.

Таблица 4.14

Октановые числа алкилатов (исследовательский метод)

Процесс	Катализатор	Октановое число алкилата из сырья	
		бутыленом	бутылен-про- пиленом *
Каскадный	H ₂ SO ₄	99	96
С охлаждением эфлюентом	H ₂ SO ₄	99	96 (92,4) **
Фирмы Phillips	HF	96	93,8
Фирмы UOP	HF	97	94,7 (94) **

* До 30% (об.) C₄H₈ в смеси.

** При содержании пропилена 50% (об.).

Влияние продолжительности контактирования до 30 мин практически не оказывается (при температуре до 10 °C) на составе и качестве алкилата, тогда как при повышенных длительности контактирования и температуре состав алкилата приближается к термодинамически равновесному (табл. 4.15).

Таблица 4.15

Результаты фтористоводородного алкилирования изобутана бутенами в различных условиях

Показатели	Условия алкилирования						Рав- но- вес- ные дан- ные
	благоприятствующие обра- зованию первичных продук- тов			благоприятствующие уста- новлению термодинамиче- ские равновесия			
Олефиновое сырье	1-Бу- тен	2-Бу- тен	Изо- бути- лен	1-Бу- тен	2-Бу- тен	Изо- бути- лен	—
Температура, °C	—10 5	—10 5	—11 5	49 250	49 250	47 250	41
Продолжитель- ность, мин							—
Состав октановой фракции, % (об.):							
2,2,4-триме- тилпентан	14,0	38,9	74,8	32,5	37,0	39,7	29,6
2,4-диметил- гексан	5,1	4,5	8,4	43,6	33,9	31,5	56,8
2,3,4-триметил- пентан	21,4	39,1	16,8	12,0	11,9	17,8	4,5
2,3,3-триметил- пентан	—	14,2	—	—	8,3	5,0	3,4
2,3-диметил- гексан	59,5	3,3	—	11,9	8,9	6,0	5,7
Содержание фрак- ции C ₈ в дебута- низированном алкилате, % (масс.)	63,2	80,4	64,5	39,2	35,7	41,2	—

Технологическая схема фтористоводородного процесса фирмы *Fillips* представлена на рис. 4.8. Отделение фракционирования включает основную колонну — дезубтанизатор 2, дебутанизатор 5 и колонну для отгонки фтористого водорода 4.

Основой этой схемы является комбинированный реактор-отстойник новой конструкции (рис. 4.9). Собственно реактор (трубчатого типа) служит соединительной

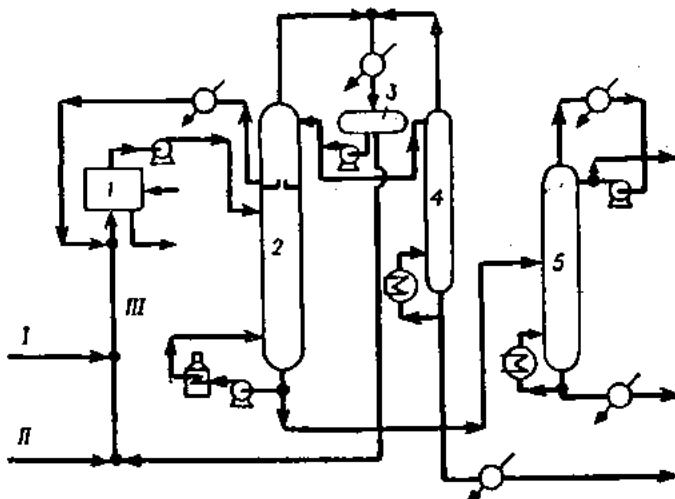
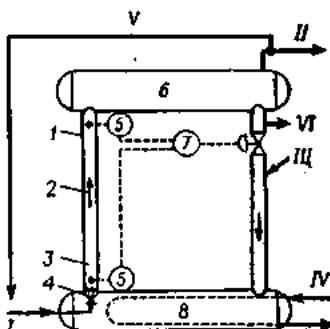


Рис. 4.8. Схема процесса фирмы Phillips с комбинированным реактором-отстойником:

1 — комбинированный реактор-отстойник; 2 — основная колонна; 3 — отстойник; 4 — колонна для отгонки фитостерола водорода; 5 — дополнительный дебутанизатор; 6 — олеофильное сырье; // — изобретан; /// — углеводородное сырье.

Рис. 4.9. Схема комбинированного реактора-стойника для процесса фтористоводородного алкилирования:

I — теплая часть реактора; 2 — трубчатый реактор; 3 — холодная часть реактора; 4 — эжектор; 5 — термопары; 6 — кислотоотстойник; 7 — регулятор разности температур; 8 — холодильник для кислоты;
 I' — сырьевая смесь изобутана с олефинами; II — углеводородный продукт; III — фтористые водороды; IV — вода для охлаждения; V — часть углеводородов в рециркуляции; VI — часть HF на генерацию.



частью между кислотоотстойником 6 и холодильником 8. Колонка для возврата кислоты из отстойника в холодильник является второй соединительной частью между ними. Смешанный поток олефинов и изобутана с добавлением из системы разделения кислотой подают через эжектор 4 в трубчатый реактор 2. Благодаря эжектированию этот поток увлекает за собой поток кислоты из холодильника 8, куда в пучок трубок подается вода для охлаждения. Температура в холодильной 3 и теплой 1 частях реактора измеряется с помощью термопар 5 и контролируется регулятором разности температур 7, изменяющим подачу рециркулирующего из отстойника НЕ.

На рис. 4.10 представлена технологическая схема процесса фирмы UOP, отличающаяся от схемы, изображенной на рис. 4.8, конструкцией реактора 1 и отстойника-смесителя 2, а также наличием узлов регенерации 8, 9 и хранения 3 фтористого водорода.

Сравнительные данные по составам промышленных бутиленовых алкилатов сернокислотного и фтористоводородного процессов представлены в табл. 4.16.

Алкилирование в присутствии AlCl_3 . Алкилирование на AlCl_3 и его комплексах — пока единственный процесс производства этиленового алкилата, основным компонентом которого является 2,3-диметилбутан.

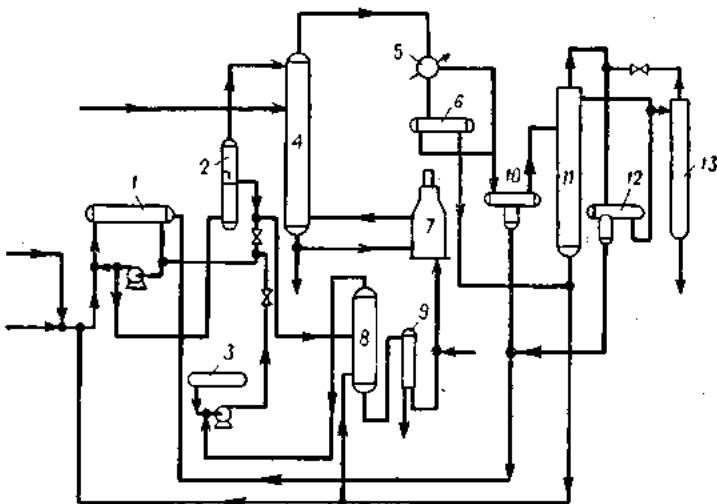


Рис. 4.10. Схема процесса фирмы UOP:

1 — реактор; 2 — отстойник-смеситель; 3 — резервуар свежего НФ; 4 — отпарная колонна (дезобутанизатор); 5 — конденсатор; 6, 12 — приемники; 7 — подогреватель; 8 — регенератор кислоты; 9 — отстойник смолы; 10 — отстойник; 11 — депропанайзатор; 13 — отпарная колонна очистки пропана от НФ.

Влияние параметров процесса на выход и состав алкилата аналогично рассмотренному выше. Температуру в реакторе поддерживают равной 50–60 °C. Лучшей является октановая характеристика этиленового алкилата.

Технологическая схема процесса алкилирования изобутаном фирмой Phillips представлена на рис. 4.11. Осушенный в аппарате 1 изобутан растворяется в емкости 3 часть каталитического комплекса и поступает в реакторы 4. Алкилат после обработки в отстойниках 5 и скруббере 6 осушается в колонне 7 и поступает в секцию фракционирования с колоннами 8, 9, 11 и 12. Этилен подают в оба реактора 4.

Способ приготовления катализатора и применение хлористого этила заметно влияют на степень превращения этилена, выход алкилата и удельный расход хлористого алюминия (табл. 4.17).

Технологическая схема процесса, разработанного фирмой Shell Oil, с непрерывной регенерацией катализатора представлена на рис. 4.12. Сыре подвергают осушке в аппаратах 1 и подают в реактор 2. Реакционная масса разделяется в отстойнике 4, из которого часть катализатора рециркулирует в реактор 2, а часть поступает в регенератор 3, соединенный с реактором 2. Углеводородный поток фракционируют в дезобутанизаторе 5 и депропанайзаторе 6. Алкилат после испарителя 7 подвергают щелочной и водной промывке в скрубберах 8. Благодаря применению регенерации расход катализатора снижается на 90%.

Характеристики алкилатов, полученных алкилированием изобутана этиленом с хлористым алюминием, представлены в табл. 4.18. Для сравнения приведены

Таблица 4.16

Сравнение составов [в % (масс.)] промышленных бутиленовых алкилатов

сернокислотного и фтористоводородного процессов

M — метил; ДМ — диметил; ТМ — триметил; ТТМ — тетраметил; В — бутан;
П — пентан; Г — гексан; ГП — гептан; ЭГ — этилгексан; О — октан.

Углеводородный состав алкилатов	Катализатор в опытах	
	H ₂ SO ₄	HF
2,3-ДМБ	3,42—4,77	1,61—2,85
2-МП	0,70—1,37	0,63—1,07
3-МП	0,33—0,68	0,24—0,41
2,4-ДМП	3,62—4,07	2,10—3,98
2,2,3-ТМБ	0,14—0,20	0,04—0,05
2-МГ	0,08—0,18	0,15—0,30
2,3-ДМП	2,30—4,35	0,99—3,18
3-МГ	0,07—0,18	0,07—0,21
2,2,4-ТМП	28,35—30,29	43,20—48,63
2,3-ДМГ	3,58—5,08	3,49—4,91
2,4-ДМГ	2,79—3,32	5,04—5,33
2,2,3-ТМП	1,23—1,58	1,07—1,28
2,3,4-ТМП	11,64—16,44	10,76—11,11
2,3,3-ТМП	14,36—15,23	8,40—10,13
2,3-ДМГ	2,97—3,48	4,06—4,82
2-МГП	0,05—0,07	0,18—0,23
4-МГП	0,01	0,05—0,07
3,4-ДМГ	0,46—0,52	0,73—0,84
3-МГП	0,01—0,02	0,13—0,19
2,2,5-ТМГ	3,79—9,88	2,42—3,30
2,2,4-ТМГ	0,02—0,08	0,03—0,04
2,4,4-ТМГ	0,10—0,25	0,10—0,11
2,3,5-ТМГ	0,71—1,67	0,27—0,47
2,4-ДМГП	0,04—0,19	0,04—0,06
2,2,3-ТМГ		
2-М-4-ЭГ	0,01	0,01
2,6-ДМГП	0,04—0,13	0,06
3,5-ДМГП	0,16—0,42	0,13—0,17
2,5-ДМГП		
2,3,3-ТМГ	0,01—0,10	0,01—0,02
2-М-3-ЭГ	0,01	—
2,3,4-ТМГ	0,03—0,13	0,01—0,03
2,3-ДМГП	0,15—0,35	0,04
3,4-ДМГП	0,01—0,07	0,01
4-МО	0,01	0,01
2-МО		
2,2,4,5-ТТМГ	0,27—0,40	0,13—0,14
2,2,4-ТМГП	0,44—0,71	0,35—0,37
2,2,3,5-ТТМГ	0,30—0,48	0,19—0,22
2,2,5-ТМГП	0,16—0,33	0,10—0,14
2,2,6-ТМГП		
2,5,5-ТМГП	0,15—0,21	0,05—0,11
Другие C ₁₀ и выше	1,37—8,50	3,73—4,50

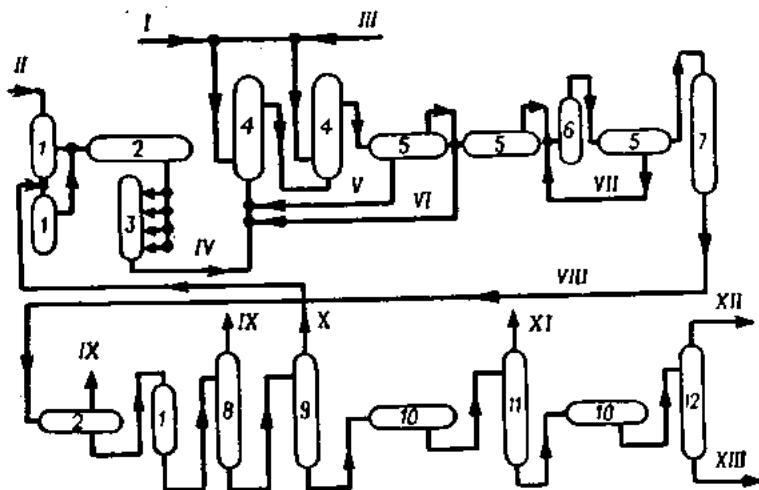


Рис. 4.11. Схема процесса алкилирования изобутана чистым этиленом на AlCl_3 (фирма Fillips):

1 — осушители; 2 — промежуточные резервуары; 3 — емкость для комплекса AlCl_3 ; 4 — реакторы; 5 — отстойники; 6 — скруббер щелочной промывки; 7 — осушительная колонна; 8 — дегидрататор; 9 — деизобутанайзатор; 10 — емкость для сырого алкилата; 11 — дебутанайзатор; 12 — колонна для разделения алкилата;
 I — этилен; II — изобутановое сырье; III — добавка воды; IV — комплекс AlCl_3 ; V — катализатор в рецикли; VI — углеводород в рецикли; VII — щелочь в рецикли; VIII — углеводород после промывки; IX — пропан; X — изобутан в рецикли; XI — бутан; XII — легкий алкилат; XIII — тяжелый алкилат.

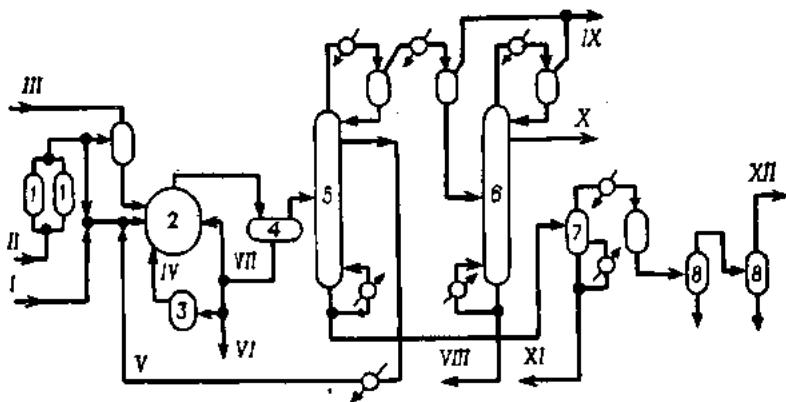


Рис. 4.12. Схема процесса производства этиленового алкилата (фирма Shell Oil):

I — осушитель; 2 — реактор алкилирования; 3 — регенератор; 4 — отстойник; 5 — деизобутанайзатор; 6 — дегидрататор; 7 — испаритель; 8 — скруббера щелочной и водной промывки;
 I — этилен; II — изобутан; III — свежий катализатор; IV — регенерированный катализатор; V — циркулирующий изобутан; VI — отработанный катализатор; VII — циркулирующий катализатор; VIII — циркулирующие тяжелые компоненты; IX — топливный газ; X — сжиженный газ; XI — тяжелый остаток; XII — товарный этиленовый алкилат.

Таблица 4.17

Влияние способа приготовления катализатора на основе AlCl_3 , на результаты алкилирования изобутана этиленом

Показатели	Способ приготовления катализатора		
	связан в комплекс вне реактора	в растворе изобутана	с добавкой 1,1% (мол.) хлористого этана
Температура в реакторе, °С	54,5	54,5	60
Давление в реакторе, МПа	Для поддержания жидкой фазы		1,8
Мольное соотношение изобутан/эти- лен	5,2 : 1	4,5 : 1	4,8 : 1
Объемное соотношение углеводоро- ды/катализитический комплекс	10,9 : 1	9,0 : 1	9,2 : 1
Степень превращения этилена, %	79,9	87,2	>90
Выход алкилата-сырца в расчете на этилен, %	236	274	304
Выход алкилата от теоретического, %	76,3	89	99 *
Съем алкилата с 1 кг AlCl_3 , л	142	217	700

* Селективность около 72%.

Таблица 4.18

Характеристика алкилатов

Показатели	Данные фирмы Shell Oil (AlCl_3)		Данные фирмы Phillips	
	AlCl_3	HF	AlCl_3	HF
Давление насыщенного пара, кПа (мм рт. ст.)	58,2 (414)		62 (465)	47,2 (362)
Плотность, кг/м ³	669—675		669	699
Разгонка по ASTM, °С:				
Н. к.	55,6		36	37
10%	57,8		54	77
50%	63,3		61	99
90%	110,0		82	127
К. к.	164,4		129	190
Октановое число (без ТЭС):				
исследовательский метод	99		102—102,5	97,0—97,5
моторный метод	92		93—93,5	94,5—95

также характеристики фтористоводородного бутиленового алкилата, полученного в комбинированном процессе «Триолефин».

С отказом от применения ТЭС в автобензинах ценность пропиленового алкилата значительно снижается. Поэтому в процессе «Триолефин» пропилен диспропорционирует в этилен, поступающий в производство динозпропилового алкилата на хлористом алюминии, и в 2-бутиен, применяемый для фтористоводородного алкилирования изобутана. Смесь этих алкилатов имеет октановое число 110,1 по сравнению с 102,7 (плюс 0,8 мл/л ТЭС) пропиленового алкилата.

Термическое алкилирование

При высоких температурах (480—530 °С) в отсутствие катализаторов в реакцию алкилирования с олефинами вступают как изо-, так и *n*-парафины. Реакции протекают по свободно-радикальному цепному механизму. При этом в отличие от

реакций кислотно-катализитического алкилирования олефины C_2-C_4 по убывающей активности располагаются в ряду: этилен $>$ пропилен $>$ n -бутилены $>$ изобутилен.

Для предотвращения реакций термического крекинга углеводородов при указанных температурах в реакционной зоне давление поддерживают на уровне 30—54,5 МПа и создают условия для высокого мольного соотношения парафин/олефина. Так, при мольном соотношении 20 : 1 давлении 30 МПа степень превращения этилена для температур 327; 427 и 527 °С составляет 100; 98,5 и 9% соответственно.

Отличием термического варианта процесса алкилирования изобутана этиленом является получение в качестве основного продукта 2,2-диметилбутана, а не 2,3-диметилбутана, как в процессе хлористоалюминиевого алкилирования.

В случае алкилирования пропана пропиленом при 505 °С, давлении 44 МПа и мольном соотношении пропан/пропилен = 6,5 : 1 выход жидкого продукта составляет 160% по пропилену и 78% от теоретического. Состав продукта {в % (масс.)}:

Гексаны:

2-метилпентан	17,7
n -тексан	5,4
2,2-диметилбутан	18,0
	41,1
Пентаны	24,8
Гептаны	12,6
Олефины C_6-C_9 и выше	21,4

Выход алкилата при термическом алкилировании существенно возрастает при использовании инициаторов (табл. 4.19).

Таблица 4.19

Влияние типа инициатора термического алкилирования бутанов этиленом на выход алкилата (температура 370 °С, давление 2,3 МПа)

Инициаторы	Количество инициатора, % (масс.)	Выход алкилата-сырца в расчете на этилен, %
Без инициатора	—	34,0
Гексахлорбензол	3,2	45,3
Треххлористый фосфор	1,3	78,3
Бензальхлорид	1,6	83,1
Бензилхлорид	3,0	104,1
Этилхлорид	2,3	127,0
Дихлорфторметан	1,6	154,0

Алкилирование n -бутана

Без инициатора	—	53,7
α -Хлорнафталин	1,0	57,7
α -Хлорфенол	1,6	89,8
1,1,2-Трихлорпропан	1,6	109,7
Бензилхлорид	1,6	111,7
Хлорированный бензин	1,0	119,2
Хлорекс	1,6	130,4
Дихлорфторметан	1,6	145,0
Хлораль	1,6	167,0

Алкилирование изобутана

Без инициатора	—	53,7
α -Хлорнафталин	1,0	57,7
α -Хлорфенол	1,6	89,8
1,1,2-Трихлорпропан	1,6	109,7
Бензилхлорид	1,6	111,7
Хлорированный бензин	1,0	119,2
Хлорекс	1,6	130,4
Дихлорфторметан	1,6	145,0
Хлораль	1,6	167,0

Литература

- A. B. Топчев.* Избранные труды. Ч. II. «Алкилирование». М., «Наука», 1965. 557 с.
- H. H. Юкельсон.* Технология основного органического синтеза. М., «Химия», 1968, с. 225—251.
- H. H. Лебедев.* Химия и технология основного органического синтеза. М., «Химия», 1971, с. 337—438.
- M. A. Далин, П. И. Маркосов.* Алкилирование бензола олефинами. М., Госхимиздат, 1957. 117 с.
- A. Э. Дорогачинский, А. В. Лютер, Е. Г. Вольнова.* Сернокислотное алкилирование. М., «Химия», 1970. 215 с.
- Ф. Азингер.* Химия и технологияmonoолефинов. М., Гостопиздат, 1960. 738 с.
- B. A. Сидоров.* Производство винилтолуола. М., ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1967. 83 с.
- Chem. Ind.*, 1976, v. 83, № 1, p. 90.

5. ГИДРОКРЕКИНГ И КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности наиболее развитых стран ведущее место занимают процессы катализитического крекинга, катализитического реформинга и гидрогенационные процессы, в первую очередь гидроочистка и гидрокрекинг. С их помощью получают различные виды высококачественного топлива и обеспечивают химическую промышленность рядом важнейших видов сырья — ароматическими углеводородами и парафиновыми углеводородами C_4-C_5 . В химическом отношении это весьма сложные, но вместе с тем имеющие много общего процессы, в которых одновременно протекает большое количество реакций, связанных с разрывом связей C—C и C—H, образованием новых связей C—C и C—H, изменением скелета реагирующих молекул и т. д. Процессы осуществляются под давлением и при рециркуляции водорода. Если в процессе гидрокрекинга водород является одним из веществ, активно участвующих в реакциях, то при реформинге водород — это продукт процесса. Однако в обоих процессах водород выполняет одну общую важную функцию — поддерживает высокую активность катализатора, предотвращая быстрое накопление на его поверхности продуктов уплотнения — кокса.

В технологическом отношении процессы гидрокрекинга и катализитического реформинга имеют много общего: весьма близки технологические схемы, оборудование. Но имеется и весьма существенное различие, обусловленное химией процессов. Если катализитический реформинг протекает с большим поглощением тепла, то гидрокрекинг — с выделением тепла; соответственно в первом случае необходимо иметь несколько ступеней реакции с промежуточным подводом тепла, во втором случае необходим отвод выделяющегося тепла.

5.1. Гидрокрекинг

Физико-химические основы

В настоящее время имеется несколько промышленных модификаций процесса гидрокрекинга; все они отличаются высокой гибкостью, давая широкие возможности в выборе проектных вариантов, схем и сырья. Вследствие этого процесс является практически универсальным, позволяющим перерабатывать различные виды тяжелого сырья, такие, как прямогонные газоили, тяжелые дистилляты, циркулирующие газоили катализитического крекинга, остаточные продукты и т. д. с получением практически любых более легких и ценных продуктов. В качестве сырья можно с успехом использовать прямогонные и труднокрекируемые фракции; при этом в тех случаях, когда основным целевым продуктом является бензин (режим, обеспечивающий получение максимального количества бензина), труднокрекируемое сырье дает заметные преимущества по сравнению с прямогонным.

В странах Западной Европы установки гидрокрекинга предназначаются в основном для получения средних дистиллятов, в США гидрокрекинг обычно применяется для получения максимального выхода бензина. И тут и там ряд установок запроектирован и работает для производства сжиженных газов.

Суммарная мощность установок гидрокрекинга неуклонно повышается. Например, в США общая мощность установок гидрокрекинга в 1962 г. составляла

всего 1 млн. т, а уже в 1967 г. она достигла 14 млн. т, в 1973 г. мощность действующих и строящихся установок гидрокрекинга в мире превысила 42 млн. т.

Быстрое развитие гидрокрекинга объясняется следующими его преимуществами:

а) гибкостью, т. е. возможностью получения из одного и того же сырья различных целевых продуктов, а также возможностью переработки самых разных видов сырья — от тяжелых бензинов до нефтяных остатков;

б) большим выходом жидких продуктов, достигающим в ряде случаев 120% (об.);

в) высоким качеством получаемых продуктов.

В последние годы процесс гидрокрекинга с успехом используют не только для получения сжиженных газов, бензинов и средних дистиллятов, но также и для получения высококачественных смазочных масел.

Гидрокрекинг можно рассматривать как сочетание процессов каталитического крекинга исходных веществ и гидрирования ненасыщенных соединений. При гидрокрекинге химические превращения подвергаются как углеводороды, так и неуглеводородные соединения, причем в последнем случае гидрогенолиз идет быстрее, что позволяет удалять из сырья гетероатомы в виде H_2S , NH_3 и H_2O . Легче всего происходит гидрогенолиз серусодержащих соединений, наиболее устойчивы азотсодержащие соединения. Образовавшиеся в результате крекинга осколки исходных соединений, а также содержащиеся в сырье ненасыщенные углеводороды присоединяют водород, образуя соответствующие нафтеновые и парафиновые углеводороды.

Наряду с крекингом и гидрированием при гидрокрекинге нефтяных фракций протекают реакции изомеризации, отщепления колец, разрыв колец, гидродесмелирование и диспропорционирование, ведущие к образованию ценных углеводородов. Ниже показаны в общем виде основные реакции, протекающие при гидрокрекинге нефтяных фракций (стр. 136).

Прямоточные нефтяные фракции характеризуются преобладанием парафиновых углеводородов, гидрокрекинг которых ведет главным образом к образованию более легких парафиновых углеводородов. Соотношение парафиновых углеводородов изо- и нормального строения в продуктах реакции, получаемых на промышленных катализаторах гидрокрекинга, значительно превышает равновесное. Этот факт объясняется, по-видимому, особенностями механизма реакций гидрокрекинга на парафиновых углеводородах. Реакции расщепления нормальных парафиновых углеводородов на промышленных кислотных катализаторах гидрокрекинга носят ионный характер, предполагающий начальное образование вторичного иона карбония. Вторичный ион карбония легко изомеризуется в более стабильный третичный, который крекируется по β -связи $C-C$ по отношению к карбоновому атому углерода, образуя олефин и новый третичный ион карбония. Образующийся олефин, в свою очередь, изомеризуется до изоолефина, который тотчас же насыщается водородом и уже не может вступать в дальнейшие обратные реакции изомеризации в сторону достижения равновесия.

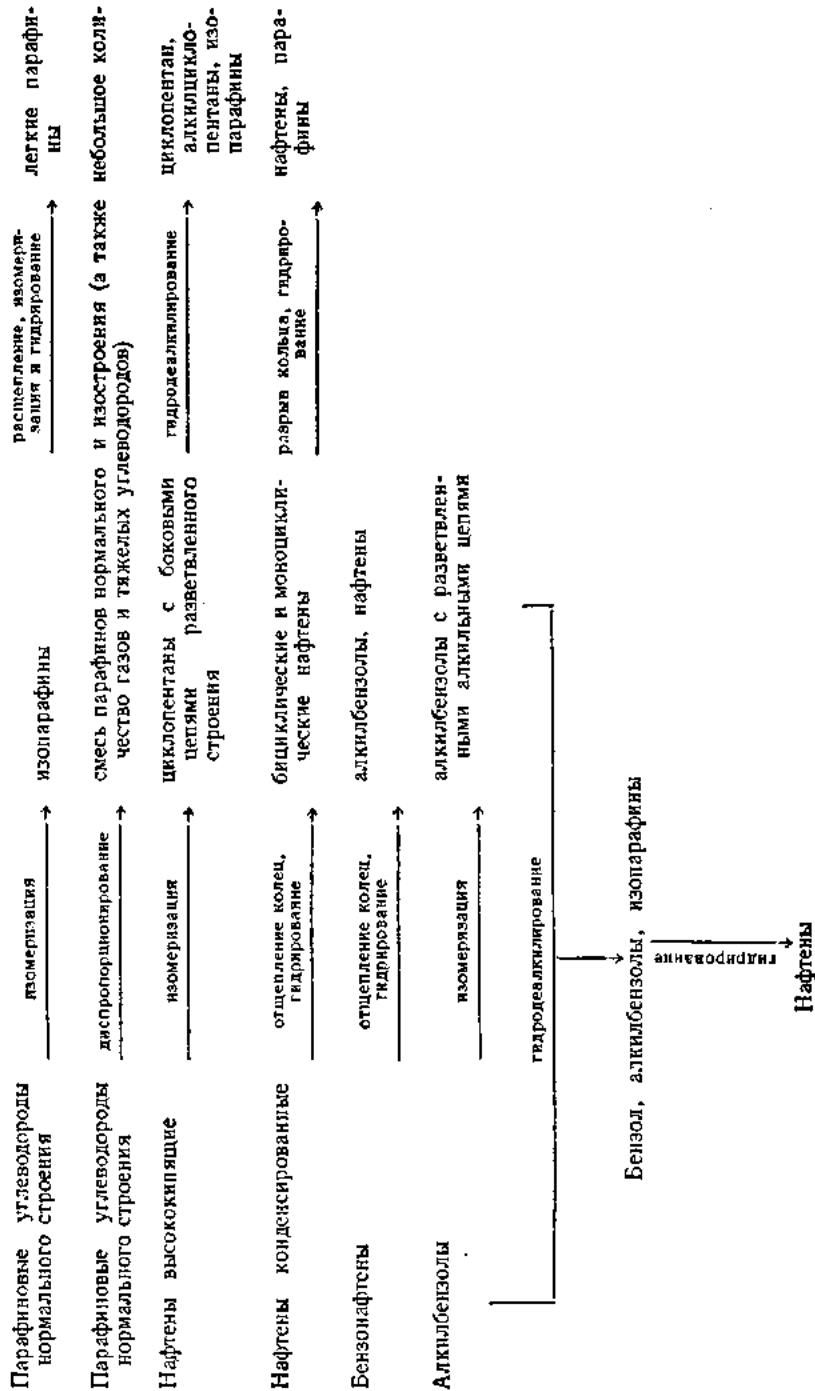
При переработке сырья, обогащенного большим количеством конденсированных полициклических структур, например циркулирующего газоляя каталитического крекинга, основными реакциями являются расщепление конденсированных нафтенов с образованиемmono- и бициклических нафтенов. Бициклические нафтины подвергаются дальнейшему крекингу и гидрированию, превращаясь при этом в моноциклические нафтины с одной или двумя боковыми цепями.

Конденсированные ароматические углеводороды частично в условиях гидрокрекинга гидрируются до соответствующих нафтоароматических углеводородов, которые, в свою очередь, подвергаются разделению колец с последующим гидрированием и образованием нафтенов и алкилбензолов.

Реакцию гидрокрекинга можно рассматривать как распад углеводорода с последующим насыщением непредельных «осколков».

Весьма важное практическое значение имеет изомеризация парафиновых углеводородов. Повышение температуры реакции сдвигает равновесие реакции в сторону парафинов нормального строения. При увеличении молекулярной массы парафинов равновесная степень их превращения в изомеры возрастает. Расчеты показали, что при изомеризации парафиновых углеводородов C_8-C_{16} в равновесной смеси преобладают диметилзамещенные углеводороды. Концентрация же угле-

Основные реакции, протекающие при гидроокислении



водородов нормального строения незначительна. Например, равновесный состав изомеров гексадеканов при 327 °С следующий: гексадекан — 2, монометилзамещенные углеводороды — 18, диметилзамещенные углеводороды — 80% (мол.).

Давление и концентрация водорода в зоне реакции с точки зрения термодинамики не оказывают влияния на равновесный состав продуктов изомеризации.

Тепловой эффект гидрокрекинга технического сырья колеблется в весьма широких пределах и зависит от ряда факторов — природы сырья, глубины превращения состава продуктов (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Теплота реакций гидрокрекинга парафиновых углеводородов с разрывом одной связи С—С

Реакция	Теплота реакции — ΔH_p , кДж/моль		
	при 700 К	при 800 К	при 900 К
$C_6H_{14} + H_2 \rightarrow C_5H_{12} + CH_4$	60,7	62,0	63,7
$C_{10}H_{22} + H_2 \rightarrow C_9H_{20} + CH_4$	60,7	62,0	63,7
$C_{20}H_{42} + H_2 \rightarrow C_{19}H_{40} + CH_4$	60,7	62,0	63,7
$C_{10}H_{22} + H_2 \rightarrow C_9H_{18} + C_2H_6$	51,5	52,8	54,5
$C_{10}H_{22} + H_2 \rightarrow C_9H_8 + C_2H_{10}$	49,9	51,1	51,1
$C_{10}H_{22} + H_2 \rightarrow C_4H_{10} + C_6H_{14}$	51,5	52,8	54,0
$C_{20}H_{42} + H_2 \rightarrow 2C_{10}H_{22}$	51,1	52,8	54,0
$n-C_6H_{14} + H_2 \rightarrow n\text{-}C_5H_{10} + C_2H_6$	59,5	61,1	62,4
$n-C_6H_{18} + H_2 \rightarrow n\text{-}C_5H_{10} + n-C_4H_{10}$	59,5	60,7	62,0
$n-C_{10}H_{22} + H_2 \rightarrow n\text{-}C_5H_{12} + n-C_6H_{12}$	58,7	59,9	61,1
$n-C_8H_{18} + H_2 \rightarrow 2 n\text{-}C_4H_{10}$	67,5	68,7	70,0
$n-C_{10}H_{22} + H_2 \rightarrow 2 n\text{-}C_5H_{12}$	66,6	67,9	68,7

Для парафинистого сырья тепловой эффект гидрокрекинга обычно составляет 290—420 кДж/кг и может быть достаточно точно рассчитан по уравнению, предложеному Ю. М. Жоровым и Г. М. Панченковым:

$$-\Delta H_p = \frac{4525}{M_n} \left[(\bar{M}_n - 16) - \sum \frac{\bar{M}_i}{\bar{M}_t} X_i (\bar{M}_t - 16) \right] \text{ кДж/кг}$$

где \bar{M}_n — средняя молекулярная масса сырья; \bar{M}_t — средние молекулярные массы продуктов; X_i — выходы продуктов, волях от массы сырья.

При переходе от парафинистого сырья к ароматизированному возрастает роль реакций гидрирования и, как следствие этого, увеличивается тепловой эффект, который достигает для высокоароматизированного сырья 840 кДж/кг.

Реакции изомеризации и гидрирования определяют в основном качество получаемых продуктов. Выход последних зависит главным образом от скорости реакции расщепления, которая тормозится образующимися продуктами реакции.

На рис. 5.1 приведены относительные константы скорости реакций при гидрокрекинге легкого циркулирующего крекинг-газоля (давление 15 МПа) на одном из катализаторов гидрокрекинга. При этом происходит интенсивное частичное гидрирование полициклических ароматических углеводородов, распад циклоновых колец полициклических соединений с образованием в основном изопарафинов. Моногидроциклические нафтины и парафины расщепляются с меньшими скоростями; наиболее трудно протекают реакции гидрирования моногидроциклических ароматических углеводородов.

Константа скорости гидрокрекинга газоля может быть представлена уравнением:

$$K = 10^7 \exp \left(-\frac{10574}{T} \right) \text{ q}^{-1}$$

Для достижения высокой эффективности процесса гидрокрекинга катализаторы должны обладать сильными крекирующими свойствами, которые обеспечивают быстрое превращение даже трудноконвертируемых компонентов сырья (например, конденсированные поликлинические структуры). Наряду с этим важнейшее значение имеет и изомеризующая функция катализатора, которая должна обеспечивать высокое соотношение парафинов изо- и нормального строения в продуктах гидрокрекинга. В то же время катализатор гидрокрекинга должен иметь определенную гидрирующую активность.

Между крекирующей и гидрирующей функциями катализатора существует определенное оптимальное соотношение. Реакции крекинга не должны протекать быстрее, чем гидрирование продуктов крекинга. В противном случае на поверх-

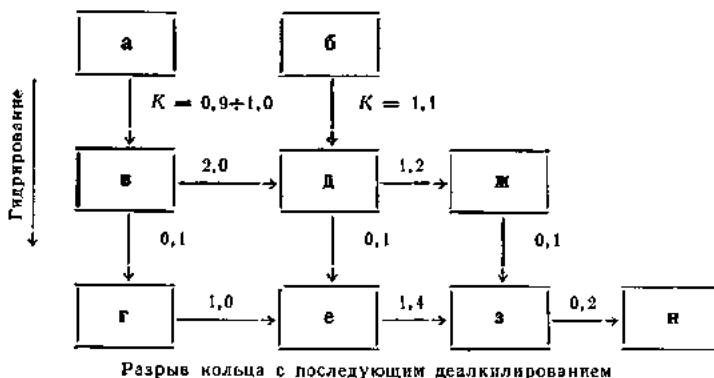


Рис. 5.1. Относительные константы скорости реакций гидрокрекинга (K):

a — поликлинические ароматические углеводороды; b — нафталины; $в$ — нафтоароматические углеводороды; $е$ — поликлинические пафены; $д$ — тетралины и инданы; $ж$ — бициклические нафтены; $ж$ — моноциклические ароматические углеводороды; $з$ — моноциклические пафены; $и$ — парафины.

ности катализатора происходит расщепление олефинов с образованием сухого газа и кокса, а также конденсация и полимеризация промежуточных соединений с образованием высокомолекулярных продуктов, что приводит к быстрому накоплению их на поверхности катализатора и ухудшению его каталитических свойств. В то же время гидрирующая активность катализатора не должна быть очень высокой, так как в этом случае ухудшается соотношение парафинов изо- и нормального строения в продуктах процесса.

Один из принятых методов улучшения каталитических свойств катализаторов гидрокрекинга — галогенирование. В качестве активаторов используются преимущественно соединения фтора и хлора.

Наиболее распространенные получили катализаторы, содержащие металлы VI и VIII групп Периодической системы, нанесенные на различные кислые носители. До последнего времени в качестве носителей применяли в основном окись алюминия и алюмосиликат. В последние годы большое внимание уделяется изучению и разработке катализаторов на цеолитной основе. Эти катализаторы обладают высокой активностью и селективностью и повышенной устойчивостью к воздействию азотсодержащих соединений. Содержание в сырье до 0,2% (масс.) азота практически не влияет на их активность. В табл. 5.2 представлена общая характеристика основных катализаторов гидрокрекинга.

Весьма важен вопрос о влиянии различных компонентов сырья на активность катализаторов. Сильное дезактивирующее воздействие на катализатор оказывают содержащиеся в сырье асфальтены, которые резко замедляют скорость гидрогенолиза сернистых соединений, практически не оказывая влияния на образование кокса.

Сильнейшим ядом для катализаторов гидрокрекинга являются азотсодержащие соединения. Например, при гидрокрекинге сырья, содержащего 40 частей/млн.

Таблица 5.2

Характеристика основных катализаторов гидрокрекинга

Состав катализатора	Применение
WS ₂ на носителях (активная Al ₂ O ₃ или алюмосиликат)	Для II стадии гидрокрекинга среднего масла жидкофазной гидрогенизации угля с целью получения высокооктановых бензинов
Окислы или сульфиды молибдена и вольфрама на алюмосиликате	Для гидрокрекинга среднего масла жидкофазной гидрогенизации угля, нефтяных фракций, остатков. Более стоеч к отравлению азотом
Алюмо-кобальт-молибденовый катализатор	Для одностадийного гидрокрекинга сернистых вакуумных дистиллятов с целью получения дизельного топлива или для I стадии двухстадийного процесса
Соединения никеля на алюмосиликате Окислы или сульфиды железа, кобальта и никеля на носителях, содержащих Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂ , 2,5% CoO, 8% MoO ₃ , 15% SiO ₂ и около 75% Al ₂ O ₃	Для II стадии гидрокрекинга. Катализатор выпускается в США и ГДР Для гидрокрекинга труднокрекирующего остатка каталитического крекинга
6% Ni и 19% W (в виде окислов) на алюмосиликате (катализатор Ni—4301Е)	Широко используется в США для гидрокрекинга различных нефтяных фракций То же
Окислы никеля или кобальта, вольфрама и молибдена на кристаллическом алюмосиликате	Для одностадийного гидрокрекинга, для I стадии двухстадийного процесса. Катализатор разработан Французским институтом нефти (ФИН) и фирмой BASF (ФРГ)
Катализатор, содержащий Pt или Pd Pd на цеолите типа Y (HC-11)	Разработан ФИН и BASF для II стадии гидрокрекинга
Катализаторы на основе цеолитов (Pt, Pd, Ni, Mo, Co и другие металлы)	Для одностадийного процесса или для I стадии двухстадийного гидрокрекинга Могут использоваться для различных вариантов процесса гидрокрекинга

азота и выкипающего в пределах 205—321 °С, катализатор работал стабильно при 10 МПа в течение 4 месяцев; при понижении же содержания азота до 2 частей/млн., были достигнуты те же результаты при давлении 5,3 МПа.. Считается, что высокомолекулярные азотистые соединения прочно адсорбируются на кислотных центрах, блокируя их и понижая тем самым расщепляющую способность. Более высокое давление водорода повышает его концентрацию на поверхности катализаторов, за счет этого ускоряются процессы гидрирования и гидрогенолиза молекул адсорбированных азотистых соединений.

При переработке нефтяных остатков большую опасность представляют металлы, содержащиеся в виде металлоорганических соединений в тяжелых погонах. Проблема борьбы с отложениями металлов на катализаторах практически не решена, существуют лишь рекомендации по замедлению процесса отравления катализаторов металлами, которые сводятся к выбору пористой структуры носителей (принцип выгоднее широкопористые носители).

Промышленные процессы

Наиболее широкое применение нашли процессы со стационарным катализатором («Изомакс», «Оникрекинг», «Ломакс», «Гудри-голф» и др.). Установки в процессах этих типов могут работать либо по одноступенчатой, либо по двухступенчатой схеме. Выбор той или иной схемы зависит от мощности установки, качества используемого сырья, назначения установки.

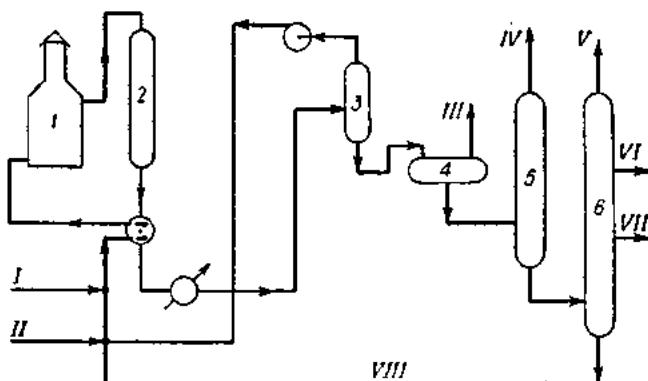


Рис. 5.2. Схема установки одноступенчатого гидрокрекинга:

I — печь; 2 — реактор; 3 — сепаратор высокого давления; 4 — сепаратор низкого давления; 5 — колонна дебутанизации; 6 — ректификационная колонна;
I — сырье; II — водород; III — газы; IV — углеводородные газы; V — легкий бензин; VI — тяжелый бензин; VII — средние дистилляты; VII/I — рециркулирующий остаток.

Одноступенчатые варианты (рис. 5.2) отличаются простотой, экономичностью и позволяют получать максимальные выходы средних дистиллятов (табл. 5.3—5.5). Однако одноступенчатые схемы не обеспечивают высоких выходов бензина, что ограничивает их применение.

Таблица 5.3

Материальный баланс одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного газоily

Поступило, % (масс.) сырья	100,00
водорода	2,69
Всего	102,69
Получено, % (масс.)	
NH ₃	0,16
H ₂ S	2,57
C ₁	0,43
C ₂	0,60
C ₃	1,43
C ₄	2,33
C ₅	2,09
C ₆	3,72
фракции C ₇ —177 °C	16,25
фракции 177—343 °C	73,11
Всего	102,69

Таблица 5.4

Характеристика вакуумного газоily

Плотность при 20 °C, кг/м ³	927
Фракционный состав, °C	
н. к.	310
10%	371
30%	420
50%	449
70%	479
90%	513
к. к.	546
Содержание, % (масс.)	
серы	2,42
азота	0,13
Температура застывания, °C	21
Коксуюмость, % (масс.)	0,17
Содержание ароматических углеводородов, % (масс.)	50,5

Таблица 5.5

Характеристика продуктов одноступенчатого гидрокрекинга

Показатели	Легкий бензин	Тяжелый бензин	Дизельное топливо
Плотность при 20 °С, кг/м³	661,5	752,3	825,6
Фракционный состав, °С			
н. к.	32	93	177
10% (об.)	41	104	202
50% (об.)	54	129	256
90% (об.)	71	157	318
к. к.	82	168	343
Содержание, % (масс.)			
ароматических	1	6	—
нафтеновых	14	52	—
парaffиновых	85	42	—
Октановое число (и. м.) *	76	55	—
Цетановое число	—	—	50
Температура застывания, °С	—	—	-43

* И. м. — исследовательский метод.

Установки двухступенчатого гидрокрекинга значительно маневреннее, на них возможна переработка сырья с очень высоким содержанием примесей, отравляющих катализатор гидрокрекинга; изменения условия процесса, можно обеспечить максимальные выходы требуемых продуктов — бензина, реактивного или дизельного топлива (табл. 5.6 и 5.7). В этом случае на первой ступени осуществляется гидроочистка и частичное крекингование сырья, вторая ступень — собственно гидрокрекинг.

Существует две модификации установок этого типа. В одной из них после первой ступени происходит охлаждение и сепарирование продуктов реакции и выделение из них сероводорода, аммиака и легких углеводородных газов (рис. 5.3). В другой — продукты первой ступени вместе с сероводородом и аммиаком поступают непосредственно на вторую ступень реакции (рис. 5.4), поскольку сероводород и аммиак для некоторых катализаторов второй ступени не являются столь сильными ядами, как их соединения, присутствующие в исходном сырье.

Процессы со стационарным слоем катализатора осуществляются при следующих условиях:

Давление, МПа	5—20
Температура, °С	250—450
Объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹	0,5—2,0
Кратность циркуляции водородсодержащего газа *, м³/м³ сырья	400—1000

* Объем водородсодержащего газа здесь и ниже приведен к нормальным условиям.

В качестве сырья могут использоваться самые различные фракции — от прямого бензина (для получения жидкого газа) до тяжелых вакуумных газолей и даже мазутов и деасфальтизов.

Практически во всех схемах со стационарным слоем катализатора предусмотрена возможность проведения окислительной регенерации катализатора непосредственно в реакторных устройствах. Окислительную регенерацию катализаторов гидрокрекинга проводят обычно при 3—6 МПа в токе циркулирующего инертного газа с добавлением в него небольших количеств воздуха. Инертный газ подается циркуляционным водородным компрессором. Количество добавляемого в инертный газ воздуха регулируют таким образом, чтобы при выжиге

Таблица 5.6

**Материальный баланс двухступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля *
без очистки продуктов первой ступени**

	Режим, обеспечивающий максимальный выход		
	бензина	реактивного топлива	дизельного топлива
	100,00 3,94	100,00 2,98	100,00 2,53
Поступило, % (масс). сырья водорода			
Получено, % (масс.)	Всего	103,94	102,98
NH ₃		0,20	0,20
H ₂ S		2,60	2,60
C ₁ —C ₃		4,20	2,60
бутанов		14,10	8,58
легкого бензина		24,30	15,56
тяжелого бензина		58,54 **	23,82 **
реактивного топлива		—	49,62
дизельного топлива		—	58,44
Всего	103,94	102,98	102,53

* Характеристика газойля приведена в табл. 5.4.

** Конец кипения бензина 177 °С.

** Конец кипения бензина 142 °С.

Таблица 5.7

Характеристика продуктов двухступенчатого гидрокрекинга, полученных на режиме, обеспечивающем максимальный выход дизельного топлива

Показатели	Легкий бензин	Тяжелый бензин	Дизельное топливо
Плотность при 20 °С, кг/м ³	661,0	754,7	825,6
Фракционный состав, °С			
н. к.	35	96	177
10%	44	109	201
50%	59	132	257
90%	74	158	318
к. к.	84	175	348
Содержание, % (масс).			
ароматических	1	6	—
нафтеновых	14	56	—
парафиновых	85	38	—
Октановое число (и. м.)	80,4	62,5	—
Цетановое число	—	—	50
Температура застывания, °С	—	—	-46

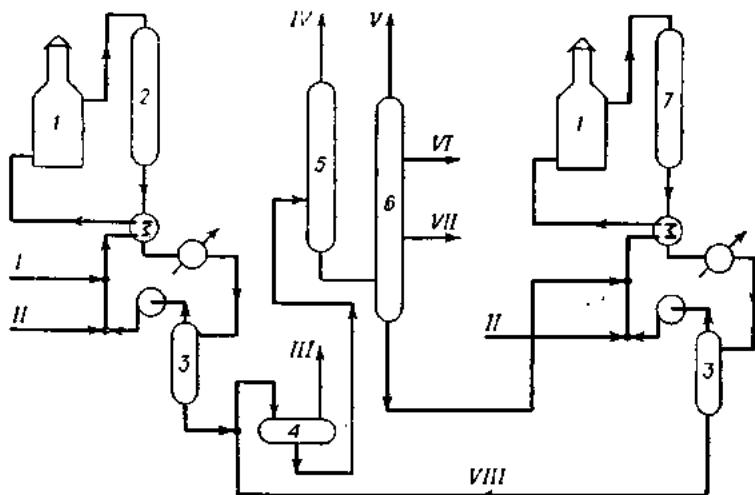


Рис. 5.3. Схема установки двухступенчатого гидрокрекинга с очисткой продуктов реакции после первой ступени:

1 — печи; 2 — реактор первой ступени; 3 — сепараторы высокого давления; 4 — сепаратор низкого давления; 5 — колонна дебутанизации; 6 — ректификационная колонна; 7 — реактор второй ступени.

I — реактор; II — вторая ступень; III — водород; IV — газы; V — углеводородные газы; VI — легкий бензин; VII — тяжелый бензин; VIII — средние дистилляты; IX — жидкие продукты реакции.

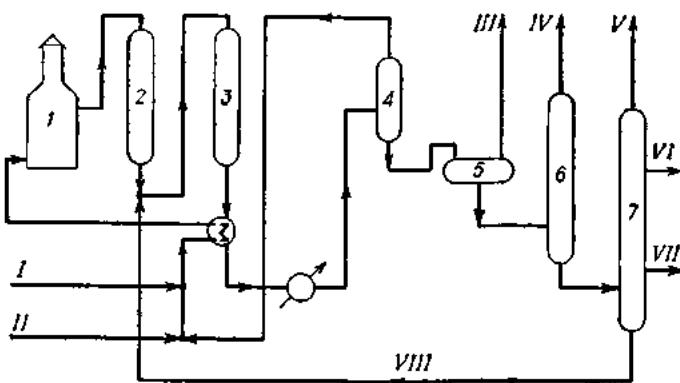


Рис. 5.4. Схема установки двухступенчатого гидрокрекинга без очистки продуктов первой ступени:

1 — печь; 2 — реактор первой ступени; 3 — реактор второй ступени; 4 — сепаратор высокого давления; 5 — сепаратор низкого давления; 6 — колонна дебутанизации; 7 — ректификационная колонна.
Обозначения потоков см. рис. 5.2.

накопившихся на катализаторе отложений температура в слое катализатора не поднималась выше 530—550° С. Подобный способ окислительной регенерации требует дополнительно к основному оборудованию установки воздушного компрессора высокого давления, ряда буферных емкостей высокого давления, а также линий для подачи инертного газа и воздуха в установку.

Для переработки вакуумных остатков, а также сырья с широкими интервалами кипения (например, 170—550 °С) разработаны процессы с кипящим слоем катализатора [процессы H-Oil, HC («Аш-Си») и др.]. Основное назначение этих процессов — получение средних дистиллятных фракций.

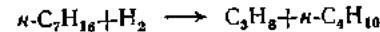
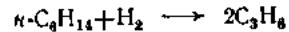
Для регулирования теплового режима во всех системах гидрокрекинга как со стационарным, так и кипящим слоями катализатора, используется по секционный ввод в реакторы холодного водорода. Обычно в каждом реакторе предусматривается от 2 до 7 секций.

5.2. Селективный гидрокрекинг нормальных парафиновых углеводородов

Среди процессов гидрокрекинга особое место занимает селективный гидрокрекинг нормальных парафиновых углеводородов, находящихся в смесях с изопарафиновыми и циклическими углеводородами, которые в условиях данного процесса гидрокрекинга не подвергаются.

Необходимость удаления из бензинов парафиновых углеводородов нормального строения предиктована тем, что последние имеют самые низкие из всех компонентов бензина октановые числа и тем самым резко снижают детонационную стойкость бензинов.

При селективном гидрокрекинге происходят следующие основные превращения:



Селективный гидрокрекинг нормальных парафиновых углеводородов происходит на так называемых геометрически селективных катализаторах, крекирующей основой которых служат мелкопористые цеолиты. Молекулы этих углеводородов могут свободно диффундировать во внутренние полости цеолитов с диаметром входных отверстий 0,5—0,55 нм, а молекулы изопарафиновых и циклических углеводородов практически не проникают внутрь кристаллической структуры таких цеолитов. Критические диаметры молекул углеводородов различных классов приведены в табл. 5.8.

Таблица 5.8

Критический диаметр молекул углеводородов

Углеводород	Критический диаметр молекул, нм	Углеводород	Критический диаметр молекул, нм
н-Пентан	0,49	2-Метилпентан	0,56
н-Гексан	0,49	Бензол	0,58
н-Гептан	0,49	Циклогексан	0,61

Каталитически активные центры расположены во внутренних полостях цеолитов, поэтому использование мелкопористых цеолитов с диаметром входных окон примерно 0,5 нм обеспечивает их высокую избирательность к превращению нормальных парафиновых углеводородов (табл. 5.9). Данные таблицы свидетельствуют также о высокой активности катализатора.

Таблица 5.9

Гидрокрекинг углеводородов на геометрически селективном катализаторе

Сырец: смесь *n*-гексана, 2-метилпентана и бензола в соотношении 1 : 1 : 2.
Условия: давление 1,4 МПа, объемная скорость подачи жидкого сырья 4,0 ч⁻¹, мольное соотношение водорода и сырья 15 : 1.

Углеводороды	Степень превращения, %	
	при 370 °C	при 480 °C
<i>n</i> -Гексан	54	92
2-Метилпентан	1	7
Бензол	<1	3

Геометрически селективные катализаторы могут быть приготовлены на основе цеолитов типов А, эринонит, оффретит, шабазит, феррнериат и некоторых других. В качестве гидрирующих компонентов могут быть использованы Pt, Pd, Co, Mo, Ni, W и ряд других элементов. Промышленные катализаторы селективного гидрокрекинга обычно не содержат благородных металлов.

Ароматические углеводороды в условиях процесса гидрированию не подвергаются — степень превращения бензола в нафтеновые углеводороды при гидрокрекинге смеси, указанной в табл. 5.9, не превышает 1%.

Процесс селективного гидрокрекинга парафиновых углеводородов нормального строения разработан фирмой Mobil Research и реализован в 1967 г. в г. Батон-Руж (США) под названием селектоформинг. Процесс предназначен для повышения эффективности и улучшения качества продуктов катализитического риформинга.

Процесс осуществляют при следующих условиях:

Давление, МПа	1,4—4,2
Температура, °C	315—455
Объемная скорость подачи жидкого сырья, ч ⁻¹	1—6
Мольное отношение водород/сырье	2—4
Концентрация водорода в газе, % (мол.)	60—80

Анализ работы первых промышленных установок селектоформинга показал, что снижение активности катализатора можно компенсировать соответствующим повышением температуры — примерно на 42 °C за первый год эксплуатации.

Сырьем может быть нестабилизированный, дебутанизированный или депентанизированный риформат с температурой конца кипения до 216 °C. Сера, азот, вода и хлор в количествах, обычно содержащихся в бензинах риформинга, не мешают проведению процесса.

В настоящее время в промышленных условиях применяют два варианта процесса, оба со стационарным слоем катализатора. Первый вариант — отдельная установка (раздельная схема). Размеры капиталовложений и энергетические затраты при осуществлении этого варианта примерно такие же, как для секции гидроочистки прямогонных бензинов. Второй вариант — система с «хвостовым» реактором, когда катализатор селективного гидрокрекинга полностью или частично заменяет платиновый катализатор в последнем по ходу сырья реакторе установки риформинга. Дополнительные капиталовложения при реализации этого варианта не требуются.

В первом случае селективному гидрокрекингу можно подвергать как весь риформат, так и отдельные его фракции или любые другие низкооктановые бензины, содержащие нормальные парафиновые углеводороды. Во втором случае вся газосыревая смесь, прошедшая платиновый катализатор риформинга, будет контактировать с катализатором селективного гидрокрекинга.

Таблица 5.10

Характеристика процесса селектоформинга

Условия: давление 2—4 МПа, температура 340—430 °С, объемная скорость подачи жидкого сырья 1—5 ч⁻¹, кратность циркуляции водородсодержащего газа 500—1000 м³/м³ сырья.

Показатели	Выход продуктов в расчете на сырье, % (мол.)			Октановое число (н. м. без ТЭС)	
	C ₁ —C ₂	C ₃ —C ₄	дебутанизированный бензин	сырье	продукты
Раздельная система:					
сырье — дебутанизированный риформат	0,4	5,9	93,9	102,2	105,5
сырье — депентанизированный риформат	0,4	8,9	92,1	94,4	102,0
сырье — легкий прямотопливный бензин	1,4	39,6	67,2	67,4	81,0
Система с «хвостовыми» реактором:					
сырье — продукт риформинга (на платиновом катализаторе) состава: C ₁ —C ₂ 6,5%, C ₃ —C ₄ 7,0%, дебутанизированного бензина 86,5% (масс.)	10,8	14,6	77,5	85,2	91,0

Таблица 5.11

Характеристика селективного гидрокрекинга рафината

Показатели	Сырье	Катализатор гидрокрекинга
Выход в расчете на сырье, % (масс.) дебутанизированного катализата газа	—	73,1
в том числе метана	—	26,9
этана	—	0,1
пропана	—	1,0
изобутана	—	16,6
н-бутана	—	0,7
Углеводородный состав, % (масс.) ароматические	2,0	2,6
нафтеновые	10,9	14,2
парaffиновые	87,1	83,2
в том числе н-гексана	19,5	2,7
н-гептана	9,7	1,2
Октановое число:		
н. м.* без ТЭС	61,0	76,0
н. м. с 0,82 кг ТЭС/кг	—	88,2
н. м. без ТЭС	—	76,4
н. м. с 0,82 г ТЭС/кг	—	88,5

* Н. м. — моторный метод.

Серьезный недостаток системы с хвостовым реактором — снижение концентрации водорода в циркулирующем газе в реакторе селективного гидрокрекинга при едином циркуляционном контуре установки селектоформинга.

Типичные показатели процесса селектоформинга по обоим вариантам представлены в табл. 5.10.

В СССР разработана и прошла промышленные испытания модификация процесса селективного гидрокрекинга нормальных парафиновых углеводородов, содержащихся в рафинатах, получаемых после экстракции ароматических углеводородов из катализаторов риформинга. Разработан также вариант переработки продуктов изомеризации бензиновых фракций селективным гидрокрекингом взамен дорогостоящей стадии ректификации. Процесс осуществляется на бифункциональном катализаторе, крекирующей основой которого служит синтетический цеолит типа эрнонит. Катализатор не содержит благородных металлов.

Показатели процесса селективного гидрокрекинга бензольно-толуольного рафината представлены в табл. 5.11. В табл. 5.12 помещены результаты переработки продуктов низкотемпературной изомеризации пентан-гексановой фракции.

Таблица 5.12

Характеристика селективного гидрокрекинга изомеризата фракции C₅—C₈

Показатели	Сыре	Катализатор гидрокрекинга
Выход в расчете на сырье, % (масс.)		
катализата	—	82,1
газа	—	17,9
в том числе метана	—	0,4
этана	—	2,0
пропана	—	10,4
изобутана	—	0,1
н-бутана	—	5,0
Углеводородный состав, % (масс.)		
нафтеновые	5,6	6,7
парафиновые	94,4	93,3
в том числе изолентана	34,4	41,9
н-пентана	15,4	3,0
изогексанов	39,0	47,9
н-тексана	5,6	0,5
Октановое число (и. м. без ТЭС)	81,0	88,5

Технологическая схема процесса на отдельной установке селективного гидрокрекинга (раздельная схема) приведена на рис. 5.5. Сыре (прямоугольная бензиновая фракция, катализат риформинга, бензин-рафинат) насосом 1 подается на смешение с водородсодержащим газом от компрессора 2. В качестве источника водорода может быть использован любой водородсодержащий газ с концентрацией водорода выше 80% (мол.), в частности избыточный газ риформинга. Смесь сырья и водородсодержащего газа нагревается в теплообменнике 3, а затем в печи 4 до температуры реакции. Из печи газосырьевая смесь направляется в реактор 5. Газопродуктовая смесь из реактора поступает в теплообменник 3, далее охлаждается в холодильнике 6. В сепараторе 7 осуществляется разделение газопродуктовой смеси на водородсодержащий газ и нестабильный катализат. Выделенный водородсодержащий газ компрессором 2 возвращается в систему и частично отдувается для поддержания заданного парциального давления водорода. Возможно осуществление варианта работы «на проток», при котором весь выделившийся водородсодержащий газ отдувается, а давление в реакторе поддерживается только за счет подачи свежего водородсодержащего газа. Нестабильный катализат после нагрева в теплообменнике 8 поступает в стабилизационную колонну 9 для выделения растворенных углеводородов. Из верхней части колонны 9

через холодильник 10 газообразные углеводороды выводятся в сепаратор 11, где разделяются на «сухой» газ (преимущественно метан и этан) и «жидкий» газ (пропан-бутановая фракция). Газообразные продукты направляются на дальнейшую переработку на газофракционирующую установку. Пропан-бутановая фракция частично используется для орошения колонны 9. Стабильный катализат после охлаждения в теплообменнике 8 и холодильнике 14 выводится из установки.

Технологическая схема селектоформинга системы с «хвостовым» реактором аналогична схеме установки каталитического риформинга.

Несмотря на то, что раздельная схема — более гибкая, большее распространение получил второй вариант, обладающий неоспоримыми экономическими преимуществами.

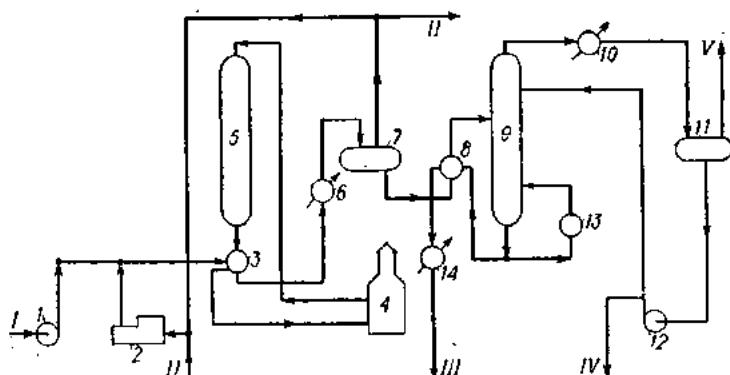


Рис. 5.5. Схема установки селективного гидрокрекинга:

I — сырьевой насос; 2 — компрессор; 3, 8, 13 — теплообменники; 4 — печь; 5 — реактор; 6, 10, 14 — холодильники; 7, 11 — сепараторы; 9 — колонка стабилизации; 12 — каскад орошения колонны стабилизации;
I — сырье; II — водородсодержащий газ; III — стабильный катализат; IV — жидкий газ; V — сухой газ.

Результаты промышленной эксплуатации ряда установок свидетельствуют, что дополнение каталитического риформинга селективным гидрокрекингом позволяет достичь следующих преимуществ:

без уменьшения октанового числа бензина можно снизить жесткость риформинга и тем самым удлинить межрегенерационный цикл работы катализатора;

для повышения октанового числа продукта вместо катализатора риформинга можно применять более дешевый катализатор селективного гидрокрекинга и, следовательно, снизить расход платины для установки риформинга;

повысить производительность действующих установок риформинга;

повысить октановое число продукта на 2—10 пунктов, в частности октановое число головной фракции до 10 пунктов;

снизить чувствительность получаемых бензинов, т. е. разность между октановыми числами по исследовательскому и моторному методам;

гибко регулировать соотношения выходов бензина и сжиженного нефтяного газа в соответствии с сезонными требованиями;

снизить испаряемость головной фракции бензина.

5.3. Каталитический риформинг

Физико-химические основы

Процесс каталитического риформинга обеспечивает получение базовых компонентов высокооктановых бензинов, а в сочетании с экстракцией, ректификацией и иными методами разделения углеводородов — получение бензола, толуола и

ксилолов. На установках каталитического риформинга получают около 90% топлива и ксилолов и свыше 50% бензола, вырабатываемых в нашей стране.

В схеме современных нефтеперерабатывающих заводов каталитический риформинг служит также источником водорода, используемого для гидроочистки бензинов, реактивных и дизельных топлив. Так, водорода, получаемого при каталитическом риформинге 1 т прямогонного бензина, достаточно для гидроочистки соответствующего количества сырья риформинга и примерно 2 т керосино-дизельных фракций.

Побочные продукты каталитического риформинга — топливный газ, состоящий в основном из метана и этана, а также сжиженный газ — пропан-бутановая фракция. Собственно сырье риформинга — это углеводороды C_6-C_9 , трех основных классов: парафиновые, нафтеновые и ароматические.

Промышленное осуществление получили сначала процессы на окисных катализаторах. Первая промышленная установка на платиновом катализаторе (риформинг, фирма UOP) пущена в США в 1949 г.

Широкое промышленное внедрение процесса каталитического риформинга в Советском Союзе связано с работами ВНИИНЕФТЕХИМА, где Г. Н. Маслянским с сотрудниками проведены комплексные исследования по промышленной реализации процесса каталитического риформинга на платиновых и полиметаллических катализаторах.

В результате реакций, протекающих на бифункциональных катализаторах риформинга, происходит глубокое изменение углеводородного состава бензина с преимущественным образованием и накоплением ароматических углеводородов.

Реакции образования ароматических углеводородов:

дегидрирование циклогексана и его гомологов;
изомеризация и последующее дегидрирование гомологов цикlopентана;
дегидроциклизация парафинов.

Вторую группу составляют реакции гидрокрекинга и изомеризации:

гидрокрекинг парафинов и нафтенов;

гидрогенолиз парафинов;

изомеризация парафинов;

изомеризация ароматических углеводородов;

деалкилирование гомологов бензола.

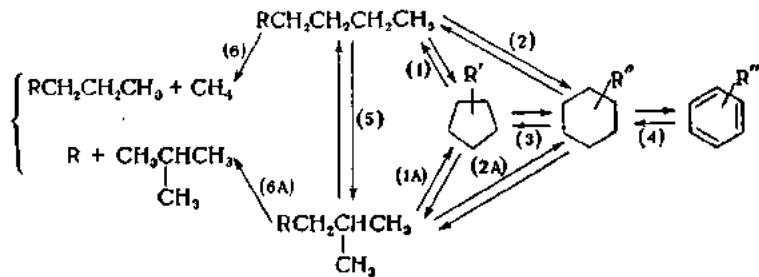
В условиях риформинга протекает также ряд других реакций, имеющих второстепенное значение для баланса процесса, но оказывающих значительное влияние на активность и стабильность катализатора:

происходит распад и гидрирование сернистых, азот- и кислородсодержащих соединений с образованием сероводорода, аммиака и воды;

распадаются соединения, содержащие металлы и галогены;

идет медленный процесс уплотнения промежуточных нестойких соединений с образованием конденсированных ароматических углеводородов в катализаторе и кокса на поверхности катализатора.

Основные реакции риформинга в их взаимосвязи могут быть изображены следующей схемой:



Дегидроциклизация парафинов включает в качестве первой стадии замыкание цикла и образование либо алкилцикlopентанов (1), либо алкилциклогексанов (2). При изомеризации алкилцикlopентанов — расширение кольца (3) —

также образуются алкилциклогексаны. Конечная фаза превращения — дегидрирование алкилциклогексанов (4) с образованием ароматических углеводородов.

Нормальные парафины изомеризуются (5), и дальнейшее превращение изопарафинов происходит аналогично превращениям нормальных парафинов. При дегидроциклизации парафинов образуется 4 моля водорода на моль превращенного сырья, а при дегидрировании нафтенов — 3 моля водорода.

Другой путь превращения парафинов (6) — крекинг на кислотных центрах по карбонному механизму с преимущественным образованием пропана и бутанов и распад на металлических центрах катализатора с преимущественным сбразованием метана (гидрогенолиз).

Наиболее важные реакции риформинга, ведущие к образованию ароматических углеводородов из нафтенов и парафинов, идут с поглощением тепла, реакции гидрокрекинга и гидрогенолиза экзотермичны, реакции изомеризации парафинов и нафтенов имеют тепловой эффект, близкий к нулю. Для углеводородов C_6-C_{10} мольные тепловые эффекты мало зависят от молекулярной массы, причем в температурном интервале реакций риформинга ($470-500^{\circ}\text{C}$) тепловые эффекты почти не изменяются.

Таблица 5.13

Средние тепловые эффекты реакций риформинга для углеводородов C_6-C_{10}

Условия: температура 500°C , давление 0,1 МПа.

Реакция	Тепловой эффект, кДж/моль
Дегидрирование нафтенов $N \rightleftharpoons A + 3\text{H}_2$	214,3
Циклизация парафинов $P \rightleftharpoons N + \text{H}_2$	41,9
Дегидроциклизация парафинов $P \rightleftharpoons A + 4\text{H}_2$	256,2
Гидрокрекинг и гидрогенолиз парафинов $P_n + \text{H}_2 \rightarrow P_{n-m} + P_m$	56,1
Гидрокрекинг нафтенов $N_n + 2\text{H}_2 \rightarrow 2P_{n/2}$	96,9
Изомеризация нафтенов и парафинов	Около 0

В табл. 5.13 приведены усредненные значения тепловых эффектов реакций риформинга. Для расчета теплового эффекта процесса риформинга бензинов предложена формула:

$$-\Delta H_p = 312 \cdot 10^3 \frac{\alpha G_A - G_A^0}{\bar{M}_A} + 98 \cdot 10^3 \frac{\alpha G_N - G_N^0}{\bar{M}_N} + \\ + 56 \cdot 10^3 \frac{\alpha G_P - G_P^0}{\bar{M}_P}$$

где $-\Delta H_p$ — тепловой эффект риформинга, кДж/кг; α — выход катализата, масс. доли; G_A , G_N , G_P — содержание ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов в катализате, масс. доли; G_A^0 , G_N^0 , G_P^0 — содержание тех же групп углеводородов в сырье, масс. доли; \bar{M}_A , \bar{M}_N , \bar{M}_P — средняя молекулярная масса групп углеводородов в сырье.

Для ориентировочных расчетов принимают, что молекулярная масса нафтенов равна средней молекулярной массе сырья $\bar{M}_N = \bar{M}$. Тогда $\bar{M}_A = \bar{M} - 6$; $\bar{M}_P = \bar{M} + 2$.

Эндотермический тепловой эффект процесса риформинга лежит в пределах 420—840 кДж на 1 кг поданного сырья, причем тепловой эффект возрастает по абсолютной величине при увеличении глубины ароматизации и повышении селективности процесса.

Превращения нафтеновых и парафиновых углеводородов в ароматические — обратимые реакции, причем равновесная глубина превращений увеличивается с ростом температуры и молекулярной массы исходного углеводорода. Повышение парциального давления водорода препятствует образованию ароматических углеводородов и должно быть компенсировано повышением температуры. Указанные положения иллюстрируют результаты термодинамических расчетов, приведенные в табл. 5.14.

Таблица 5.14

Расчетные температуры 99%-ной степени превращения нафтеновых и парафиновых углеводородов в ароматические при различном давлении водорода

Парциальное давление водорода, МПа	Температура превращения в бензол, °С		Температура превращения в толуол, °С	
	циклогексана	н-гексана	метилциклогексана	н-гептана
0,1	340	400	320	340
1	440	550	420	470
5	560	720	550	610

Добавление бензола в систему циклогексан — метилцикlopентан — бензол заметно тормозит превращение метилцикlopентана.

О характере превращения отдельных групп углеводородов в процессе риформинга можно судить по данным, приведенным в табл. 5.15.

Таблица 5.15

Материальный баланс процесса каталитического риформинга

Показатели	Сырье	Продукты риформинга
Распределение компонентов, % (масс.):		
бензина	100,0	76,7
в том числе парафинов C ₅ —C ₇	—	23,0
парафинов C ₈ —C ₁₀	60,0	—
нафтенов	29,0	3,8
ароматических углеводородов	11,0	49,9
парафинов C ₁ —C ₄	—	22,0
водорода	—	1,3
Выход продуктов риформинга, моли на моль сырья	—	2,3
Отношение изопарафинов к н-парафинам в бензиновой фракции	1	3

Основные технологические параметры.

Подготовка сырья

Любая промышленная установка каталитического риформинга включает от 3 до 5 адиабатических реакторов и компрессор для циркуляции водородсодержащего газа.

При выборе технологической схемы и оборудования промышленных установок учитываются свойства сырья и используемого катализатора, назначение процесса и в зависимости от этого фиксируются основные параметры — объемная скорость подачи сырья, давление, мольное отношение водорода к сырью.

В системах с неподвижным слоем катализатора основным регулируемым параметром процесса является температура на входах в реакторы, изменение которой в ходе межрегенерационного цикла может составить 20—30 °С.

На установках с подвижным слоем катализатора риформинг может осуществляться при практически постоянном температурном режиме за счет регулирования скорости обновления катализатора в реакторах.

Объемная скорость по жидкому сырью для установок с неподвижным слоем катализатора выбирается обычно в пределах 1,5—2 ч⁻¹. При изменении производительности установки увеличение или уменьшение объемной скорости компенсируют соответствующим изменением температуры в реакторах. Температурный коэффициент скорости ароматизации в условиях риформинга равен примерно 1,5.

Распределение катализатора по ступеням риформинга — одна из задач оптимизации процесса. Частные объемные скорости по ступеням риформинга выбираются с учетом кинетики и тепловых эффектов основных реакций. Для современных промышленных установок характерно неравномерное распределение катализатора по реакторам. Так, для трехреакторного блока распределение катализатора выбирается в пределах от 1 : 2 : 4 до 1 : 3 : 7 и объемная скорость в первой ступени риформинга, где в основном идет дегидрирование циклогексана и его гомологов, составляет 14—22 ч⁻¹.

Первые промышленные установки каталитического риформинга были рассчитаны на относительно высокое рабочее давление: 3,5—4 МПа при переработке широких фракций с концом кипения 180 °С и 2 МПа при переработке легких фракций (н. к. 70—к. к. 100 °С). Такое давление в сочетании с высокой кратностью циркуляции водородсодержащего газа было необходимо, чтобы подавить процесс образования кокса на катализаторе и обеспечить приемлемую длительность межрегенерационного цикла.

Снижение давления повышает селективность процесса, способствуя реакции ароматизации и подавляя гидрокрекинг (табл. 5.16). Наибольший выигрыш дает понижение давления при риформинге бензинов с большим содержанием парфинов (табл. 5.17).

Разработка и внедрение полиметаллических катализаторов позволили снизить рабочее давление риформинга на современных установках до 1,5—2 МПа при неподвижном слое катализатора и до 0,6—1,2 МПа на установках с движущимся слоем катализатора. На старых действующих установках риформинга применение полиметаллических катализаторов позволяет снизить рабочее давление на 0,3—1,0 МПа с одновременным снижением кратности циркуляции водородсодержащего газа.

Мольное отношение водород/сырье определяет концентрацию углеводородов в реакционном объеме. Заданное мольное отношение поддерживается за счет возврата в зону реакции водородсодержащего газа.

Для характеристики условий процесса часто вместо мольного отношения (*N*) указывают кратность циркуляции водородсодержащего газа (*W*, м³/м³ жидкого сырья). Соотношение между этими величинами:

$$W = 2,24 \cdot 10^3 \frac{\rho N}{H_2 \bar{M}}$$

где ρ — плотность сырья, кг/м³; H_2 — концентрация водорода в циркуляционном газе, % (мол.); \bar{M} — средняя молекулярная масса сырья.

$$W \approx 200N$$

Чем выше мольное отношение водород/сырье, тем меньше скорость образования кокса на катализаторе. При переработке сырья с пределами кипения 85—180 °С на установках со стационарным слоем катализатора и получении бензина с октановым числом 96 пунктов по исследовательскому методу мольное отношение на платиновых катализаторах поддерживается на уровне 8—9, а на полиметаллических 5—7. Для установок с короткими межрегенерационными циклами мольное отношение может быть снижено до 3—5, а для установок с непрерывной регенерацией и движущимся катализатором мольное отношение равно 3 при октановом числе получаемого бензина до 100—102 пунктов. Изменение мольного отношения водород/сырье практически не влияет на селективность процесса риформинга.

Влияние температуры на риформинг бензиновых фракций иллюстрируют следующие примеры.

Таблица 5.16

Влияние давления на выход 95-октанового бензина из прямогонного ромашкинского бензина фракции 85—180 °С

Давление, МПа	Выход в расчете на сырье, % (масс.)		Концентрация водорода в циркулирующем газе, % (мол.)
	катализат	водород	
3,5	78	1,2	73
3,0	80	1,4	76
2,5	83	1,9	81
2,0	85,5	2,1	86
1,5	87	2,2	85

Таблица 5.17

Влияние давления на выход 100-октанового бензина из различного сырья

Показатели	Сырье				
	I	II	III	IV	V
Характеристика сырья:					
средняя температура кипения, °С	149	135	121	135	149
содержание парафинов, % (масс.)	20	35	40	60	72
октановое число	64	58,5	58,5	40	20
Выход катализата, % (об.):					
при 0,7 МПа	88,0	85,0	83,3	76,5	69,5
при 2,8 МПа	85,0	80,0	77,4	68,7	60,5
при 4,9 МПа	82,0	75,1	71,5	60,9	51,5
Изменение выхода при понижении давления на 1,0 МПа, % (об.)	1,4	2,4	2,8	3,7	4,3

При переработке в изотермических условиях фракции 100—180 °С бензина ромашкинской нефти (давление 3 МПа, объемная скорость 1,5 ч⁻¹, мольное отношение водород/сырье 8) было получено:

Температура, °С	470	480	490	500
Выход бензина риформинга, % (масс.)	95	92	87	82
Октановое число (и. м.)	75	83	90	95

Результаты риформирования узкой фракции 70—105 °С (1,5—МПа, объемная скорость 1,5 ч⁻¹, мольное отношение водород/сыре 6):

Температура, °С	465	480	495	510
Выход ароматических углеводородов C ₆ —C ₈ , % (масс.)	24	29	33	36

На промышленных установках медленное повышение температуры на входах в реакторы является основным способом регулирования процесса с целью получения катализата постоянного заданного качества. Так, на промышленной установке, перерабатывающей бензиновую фракцию 90—180 °С при давлении 3,0—

3,5 МПа, объемной скорости $1,5 \text{ м}^{-3}$, мольном отношении водород/сырье 8—9 средняя температура на входе в реакторы была повышена в течение цикла на 15°C (табл. 5.18). По мере дезактивации катализатора и роста температуры понизилась концентрация водорода в циркулирующем газе и суммарный перепад температуры в реакторах. За 8 месяцев работы на режиме получения бензина с октановым числом 95 выход катализата понизился на 2—3% (масс.).

Таблица 5.18

Характеристика работы катализатора в начале и конце цикла

Показатели	Начало цикла	Конец цикла
Октановое число катализата (и. м.)	95	95
Средняя температура на входе в реактор, $^\circ\text{C}$	500	515
Суммарный перепад температуры в реакторах, $^\circ\text{C}$	70	50
Концентрация водорода, % (мол.)	75	60

Приведенный пример характерен для работы платинового катализатора АП-64. На полиметаллических катализаторах рост температуры процесса сопровождается гораздо более медленным падением концентрации водорода и выхода катализата.

При работе на хлорированных катализаторах (как платиновых, так и полиметаллических) большое влияние на процесс оказывают содержание влаги в системе риформинга и содержание хлора в катализаторе. Нормальная работа катализаторов возможна лишь при содержании влаги в циркулирующем газе не более 0,005% (мол.), т. е. $40 \text{ мг}/\text{м}^3$. Оптимальной является концентрация влаги порядка 0,002—0,003% (мол.), т. е. $15\text{--}25 \text{ мг}/\text{м}^3$. Содержание хлора в катализаторе регулируется дозированием подачи хлористого водорода или хлорорганических соединений в цикле реакции и регенерации.

Требования к качеству сырья для установок каталитического риформинга зависят от назначения процесса и вида используемого катализатора. В Советском Союзе в качестве сырья риформинга используют прямогонные бензиновые фракции и в незначительных количествах — продукты вторичного происхождения: бензины термического крекинга и коксования, бензиновые фракции с установок гидроочистки керосинов и дизельных топлив, тяжелые фракции рафинатов. В зарубежной промышленной практике в сырье риформинга нередко вовлекаются бензины гидрокрекинга и каталитического крекинга.

На установках, предназначенных для производства ароматических углеводородов, в качестве сырья используются концентрированные узкие бензиновые фракции: $60\text{--}85^\circ\text{C}$ — для производства бензола, $85\text{--}105^\circ\text{C}$ — для производстваtolуола и $105\text{--}140^\circ\text{C}$ — для производства ксиолов. Содержание указанных фракций в сырье составляет в этих случаях 80—90%.

Типичный состав сырья для производства бензола и толуола: фракция до 60°C — 5—10%; $60\text{--}85^\circ\text{C}$ — 40—45%, $85\text{--}105^\circ\text{C}$ — 40—50%, фракция выше 105°C — до 5% (масс.).

Для производства компонентов бензина используются широкие фракции, выкипающие в пределах от $60\text{--}90$ до 180°C (табл. 5.19). Широкие фракции используются также при совместном производстве ароматических углеводородов и компонентов бензина.

Фракции бензина, выкипающие ниже 60°C и состоящие в основном из пентанов, совершенно неприменимы для каталитического риформинга. Фракция $60\text{--}85^\circ\text{C}$ нежелательна при получении компонентов бензина в жестких условиях, так как дает катализат с низким содержанием ароматических углеводородов и низким октановым числом. Для получения наибольших выходов высокооктанового бензина каталитическому риформингу следует подвергать сырье утяжеленного фракционного состава. Так, из рассмотрения кривых, помещенных на

Таблица 5.19

Фракционный состав сырья для производства компонентов бензина

Фракционный состав	Температуры выкипания (°С) фракций для получения бензина риформинга с октановым числом (н.м./н. м.)	
	80/87	85/95
в. к.		
10% (об.)	>60	>85
90% (об.)	>80	>100
к. к.	<160 <180	

рис. 5.6, следует, что при риформинге фракции 60—180 °С выход бензина с октановым числом 95 примерно на 7% (масс.) меньше, чем при риформинге фракция 105—180 °С.

Облегчение фракционного состава сырья приводит также к значительному уменьшению выхода водорода.

На рис. 5.7 представлена зависимость между выходом бензина с октановым числом 95 и суммарным содержанием ароматических и нафтеновых углеводородов в сырье. Данные приведены для фракций 85—180 и 105—180 °С советских нефтей. Из рассмотрения кривых можно заключить, что с увеличением суммарного содерж-

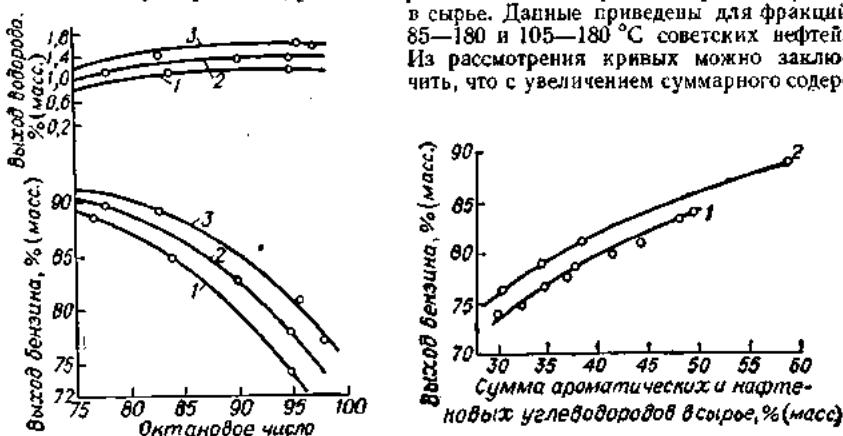


Рис. 5.6. Зависимость между октановым числом бензина и выходом бензина и водорода при риформинге сырья различного фракционного состава (ромашкинская нефть):

1 — 60—180 °С; 2 — 85—180 °С; 3 — 105—180 °С.

Рис. 5.7. Зависимость между углеводородным составом сырья и выходом бензина с октановым числом 95 при риформинге сырья различного фракционного состава: 1 — фракция 85—180 °С; 2 — фракция 105—180 °С.

жания нафтеновых и ароматических углеводородов в сырье закономерно растет также выход бензина. Такой же вывод может быть сделан из табл. 5.20, в которой помещены результаты, полученные при риформинге фракций 135—190 °С парфинистой кувейтской нефти и аналогичной фракции венесуэльской нефти, отличающейся высоким содержанием ароматических и нафтеновых углеводородов. Процесс риформинга обеих фракций проводили при одном и том же давлении и

Таблица 5.20

Влияние углеводородного состава сырья
на выход бензина риформинга

Показателя	Бензин из нефти	
	кувейтской	венесуэльской
Углеводородный состав сырья, % (масс.)		
ароматические	15,9	23,4
нафтеновые	20,3	40,1
парафиновые	63,8	36,5
Выход дебутанизированного бензина, % (масс.)	79,1	87,6
Октановое число дебутанизированного бензина (и. м.)	95,2	95,8
Выход водорода, % (масс.)	1,0	1,6

температурах, обеспечивающих получение бензина с октановым числом около 95 по исследовательскому методу.

На современных установках сырье до подачи на блок риформинга подвергается гидроочистке и отпарке.

Гидроочистка бензинов проводится на алюмо-cobальт-молибденовых или алюмо-никель-молибденовых катализаторах. Технологическая схема блока (уста-

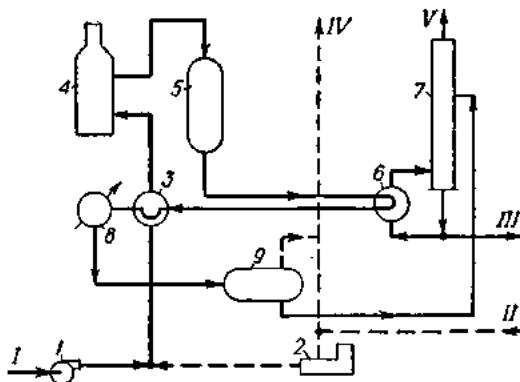


Рис. 5.8. Схема гидроочистки бензина:

1 — сырьевой насос; 2 — компрессор; 3 — теплообменник; 4 — трубчатая печь; 5 — реактор; 6 — подогреватель отпарной колонны; 7 — отпарная колонна; 8 — холодильник; 9 — сепаратор;
 I — сырье; II — водородсодержащий газ риформинга; III — гидроочищенный бензин;
 IV — водородсодержащий газ (отдув); V — продукты отпарки — углеводородный газ, влага, сероводород.

новки) гидроочистки приведена на рис. 5.8. Сырье смешивается с водородсодержащим газом, нагревается в теплообменниках и печи и поступает в реактор. Продукты реакции охлаждаются, водородсодержащий газ сепарируется и либо полностью сбрасывается с установки (схема работы «на проток»), либо часть егоозвращается в циркуляционный цикл. Жидкие продукты реакции направляются в отпарную колонну. С верха колонны выводится углеводородный газ, продукты гидрирования примесей (H_2S , NH_3) и вода, поступающая на блок гидроочистки.

с сырьем в количестве 0,01—0,02% (масс.). Очищенное от сернистых, азотистых соединений, иных примесей и воды сырье направляется на риформинг.

Технологический режим гидроочистки прямогонных бензинов:

Давление	2,5—4 МПа
Температура	320—400 °C
Объемная скорость	2,5—6 ч ⁻¹
Отношение водородсодержащий газ/сырье:	
работка «на проток»,	80—150 м ³ /м ³ сырья
с циркуляцией газа	200—500 м ³ /м ³ сырья
Концентрация водорода в газе	70—90% (мол.)

Общее содержание и групповой состав сернистых соединений в прямогонных бензинах колеблется в широких пределах и зависит от происхождения нефти и пределов кипения сырьевой фракции. В табл. 5.21 приведены для примера данные по содержанию сернистых соединений в бензиновых фракциях ряда пермских нефтей. В бензинах вторичного происхождения содержание сернистых и азотистых соединений, как правило, значительно выше, чем в прямогонных, и при их использовании в качестве сырья риформинга необходима двухступенчатая очистка.

Таблица 5.21

Групповой состав сернистых соединений, содержащихся в бензиновых фракциях пермских нефтей

Месторождение нефти	Фракция бензина, °C	Со- дер- жан- ие об- щего се- рии, %	Распределение сернистых соединений во фракциях, % (отн.)				
			мер- кап- тико- вой	суль- фи- дной	ди- суль- фи- дной	эле- мен- тар- ной	тио- фено- вой
Каменноморское	62—105	0,037	20	18	1	7	54
	105—180	0,081	18	30	2	6	44
Палазненское	62—105	0,029	22	18	0	4	56
	105—180	0,097	14	22	0	16	48
Краснокамское	62—105	0,032	27	20	0	4	49
	105—180	0,108	9	13	0	13	65
Яринское	62—105	0,048	14	15	0	0	71
	105—180	0,113	19	24	0	0	57
Чернушинское	62—105	0,033	32	24	0	5	39
	105—180	0,230	2	11	0	16	71
Прикамское	62—105	0,013	28	7	0	6	59
	105—180	0,290	1	1	0	7	91
Кунгурское	62—105	0,241	3	21	1	1	74
	105—180	0,298	7	27	1	1	64
Осинское	62—105	0,117	6	17	0	1	76
	105—180	0,300	7	7	0	25	61

Допустимое содержание сернистых соединений в сырье, поступающем на риформинг, зависит от вида катализатора и назначения процесса (табл. 5.22). Допустимое содержание других примесей: азота не более $1 \cdot 10^{-3}$ % (масс.), воды не более $(1—2) \cdot 10^{-3}$ % (масс.).

Содержание тяжелых металлов (Pb, Cu, As) в гидроочищенном сырье не должно превышать $1 \cdot 10^{-7}$ % (масс.).

Таблица 5.22

Допустимое содержание серы в гидроочищенном сырье

Катализаторы риформинга	Содержание серы в сырье после гидроочистки, % (масс.), не более	
	Фракции 62—105 °C, 105—140 °C	фракция 85—160 °C
Алюмоплатиновый АП-56	$5 \cdot 10^{-4}$	$20 \cdot 10^{-4}$
Алюмоплатиновый АП-64	$5 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot 10^{-4}$
Полиметаллические серии КР	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

Катализаторы риформинга

Катализаторы риформинга относятся к классу так называемых окиснometаллических катализаторов, приготовленных нанесением небольшого количества металла на огнеупорный носитель.

В улучшении свойств катализаторов находит отражение основная тенденция развития процесса риформинга, которая заключается в максимальном вовлечении парафиновых углеводородов в реакцию ароматизации и увеличении селективности протекания этой реакции.

Общая характеристика катализаторов риформинга на этапах их совершенствования приведена в табл. 5.23.

Таблица 5.23

Катализаторы риформинга на разных этапах развития процесса

Этапы развития процесса	Состав катализаторов			
	носитель	кислотный промотор	основной компонент	стабилизирующий промотор
I	Оксись алюминия	Фтор	Платина	Нет
II	»	Хлор	»	»
III	»	»	»	Рений, иридий, германий, свинец и др.

На первом этапе развития процесса риформинга применялись алюмоплатиновые катализаторы, приготовленные на основе фторированной окиси алюминия. Катализаторы предназначались для работы при давлении 3,9—4,5 МПа с получением компонента бензина, имеющего октановое число 75 (м. м.). Содержание серы в перерабатываемом сырье достигало 0,1—0,15% (масс.). В указанных условиях основной реакцией, приводящей к образованию ароматических углеводородов, была реакция дегидрирования нафтенов.

Переход к переработке гидроочищенного сырья [содержание серы 0,002—0,005% (масс.)] позволил вовлечь в реакцию дегидроциклизации некоторое количество парафиновых углеводородов (10—20%), что привело к повышению октановых чисел катализаторов до 78—80 (м. м.).

Переход на втором этапе к хлорированным алюмоплатиновым катализаторам, ужесточение требований к предварительной гидроочистке сырья [содержание серы 0,0005—0,001% (масс.)], внедрение осушки сырья и нормирование влажности в зоне реакции позволили ужесточить режим риформинга и при рабочем давлении 2,94—3,43 МПа вовлечь в реакцию дегидроциклизации значительную часть парафиновых углеводородов (до 40% ароматических углеводородов при этих условиях образуется из парафинов).

Третий, современный, этап развития процесса риформинга связан с разработкой и внедрением высокостабильных полиметаллических катализаторов, дальнейшим ужесточением требований к гидроочистке сырья [содержание серы 0,00005—0,0001% (масс.)], оптимизацией влажности в зоне реакции.

На полиметаллических катализаторах при получении компонента бензина с октановым числом 98—102 (и. м.) в условиях пониженного рабочего давления доля парафинов в образовании ароматических углеводородов возрастает до 50—60%.

Активность катализаторов риформинга должна обеспечивать необходимую глубину превращения сырья при заданных объемных скоростях его пропускания через зону катализа. Показателем активности при выбранных условиях процесса может служить октановое число бензина риформинга или содержание в нем ароматических углеводородов.

Применительно к катализатору риформинга требование максимальной селективности сводится к обеспечению наибольших выходов жидких продуктов и водорода. Необходимо, прежде всего, чтобы с максимальной глубиной протекали реакции ароматизации. Минимальной должна быть активность катализатора в реакциях гидрокрекинга и гидрогенолиза, приводящих к увеличению содержания газообразных углеводородов в продуктах риформинга и, следовательно, к уменьшению выхода целевых продуктов процесса.

Стабильность катализатора характеризуется продолжительностью межрегенерационных циклов и общим сроком службы.

Средние сроки службы обычных алюмоплатиновых катализаторов составляют 1,5—2 года. Сроки службы полиметаллических катализаторов могут составлять даже в жестких условиях 5—6 лет и более.

Перечисленные три показателя можно рассматривать как основные эксплуатационные характеристики катализаторов риформинга. Вместе с тем следует отметить и другие важные характеристики.

Это, в первую очередь, химический состав катализатора. Содержание активных компонентов и промоторов должно обеспечивать высокие показатели процесса при минимальных расходах драгоценных металлов и дефицитных веществ, которые используются при изготовлении катализаторов риформинга. Присутствие нежелательных примесей (щелочных металлов, железа, некоторых анионов) в катализаторе приводит к ухудшению его качества, поэтому их содержание должно быть ограничено необходимыми пределами.

Механическая прочность катализатора риформинга должна выражаться в его устойчивости к раздавливанию, истиранию и т. п. Если катализатор не отвечает заданным требованиям прочности, то при транспортировке, загрузке его в реакторы и в процессе эксплуатации образуются осколки и пыль, которые накапливаются в аппаратах и трубопроводах, затрудняют движение газовой смеси и вызывают увеличение перепадов давления в системе. Когда эти перепады выше допустимых пределов, приходится выгружать и просеивать катализатор.

Одним из основных требований, предъявляемых к катализаторам риформинга, является хорошая регенерируемость, т. е. способность катализатора полностью восстанавливать свою активность и селективность после проведения окислительной регенерации, а также устойчивость к многократным регенерациям.

Уменьшение размеров зерна катализатора риформинга приводит к улучшению его активности и селективности. Вместе с тем, использование очень мелкого катализатора вызывает чрезмерное увеличение гидравлического сопротивления в реакторах. В настоящее время в большинстве случаев используют катализаторы с диаметром гранул 1,5—3 мм.

В связи с массовым переходом к реакторам с радиальным вводом газовой смеси широкое распространение получил катализатор, имеющий сферическую форму гранул. Такой катализатор позволяет более рационально использовать объем реакторного пространства за счет плотной упаковки; в результате уменьшаются потери катализатора, обладающего в этом случае улучшенной прочностью.

В реакторах с аксиальными вводом газовой смеси применение шарикового катализатора вызывает увеличение гидравлического сопротивления, поэтому здесь более уместно использование черепкового (экструдированного) катализатора. Некоторые зарубежные фирмы продолжают отдавать предпочтение экструдатам независимо от конструкции реакторов риформинга.

Методы оценки удельной поверхности, пористой структуры, прочности и ряда других характеристик катализаторов риформинга такие же, как для других пористых катализаторов (см. т. I).

Функцию металлического компонента в катализаторе риформинга выполняет платина. На металлических центрах катализатора риформинга идут реакции дегидрирования — гидрирования. Определенную роль металлический компонент может играть также в протекании реакций изомеризации и расщепления.

При увеличении содержания платины в катализаторе скорость реакций дегидрирования нафтенов монотонно возрастает. Увеличение скоростей реакций дегидроциклизации и изомеризации наблюдается при повышении содержания платины лишь до определенного предела, выше которого скорости этих реакций практически не изменяются.

Одной из важнейших функций металлического компонента является обеспечение стабильности катализатора. Платина ускоряет гидрирование ненасыщенных соединений, образующих молекулы сложных полимеров на поверхности катализатора, и тем самым затрудняет коксообразование. Чем выше содержание платины в катализаторе, тем он стабильнее. Вместе с тем на платине протекают неожелательные реакции гидрогенолиза углеводородов.

Содержание платины в катализаторах риформинга колеблется от 0,3 до 0,6—0,8% (масс.). Очень важно, чтобы платина была достаточно хорошо диспергирована на поверхности носителя. С увеличением дисперсности платины повышается активность катализатора.

Носитель в катализаторе, с одной стороны, служит для распределения и диспергирования активного металла с целью более эффективного его использования, с другой стороны, он выполняет роль кислотного агента, катализируя целый ряд реакций риформинга. К их числу относятся реакции изомеризации и расщепления. Определенное влияние кислотный носитель оказывает на скорость реакций дегидроциклизации. На носителе протекают также реакции уплотнения, приводящие к образованию углистых отложений (кокса) на поверхности катализатора.

Одним из первых носителей для приготовления катализаторов риформинга послужил алюмосиликат, обработанный водяным паром для уменьшения крекирующей активности.

В настоящее время в качестве носителей используют, как правило, γ -окись и реже — η -окись алюминия. В литературе имеются сведения о применении модифицированной окиси алюминия, устойчивой в условиях многократных регенераций катализатора риформинга.

В качестве кислотного промотора (для усиления и регулирования кислотной функции окиси алюминия) в состав катализатора вводят фтор или хлор. Содержание фтора в катализаторах риформинга колеблется около 0,3% (масс.). В последнее время фторсодержащие катализаторы почти не применяются. Содержание хлора составляет от 0,4—0,5 до 2,0% (масс.).

Известны лишь немногие металлические промоторы, используемые для приготовления промышленных катализаторов. Так, имеются сообщения об эксплуатации платино-рениевых, платино-иридьевых и платино-свинцовых катализаторов. Большое количество патентов относится к катализаторам, содержащим добавки герmania и олова.

Добавление промоторов предотвращает или замедляет спекание частиц платины. Имеются, например, данные, что рений образует сплав с платиной.

По данным рентгенодифракционного анализа размеры кристаллитов платины в полиметаллическом катализаторе RG-432, разработанном Французским институтом нефти, даже после нескольких часов обработки при 600 °C влажным азотом остаются меньше 4—5 нм. При такой же обработке обычного алюмоплатинового катализатора RG-402 размер кристаллитов платины увеличивается до 10—12 нм.

Основное преимущество полиметаллических катализаторов — стабильность, что позволяет осуществлять риформинг при пониженных давлениях и тем самым значительно увеличить селективность процесса. Одним из ценных свойств платино-рениевых катализаторов является малая чувствительность к закоксовыванию. Даже при содержании кокса на катализаторе 20% (масс.) выход бензина риформинга снижается всего на 3%. Среди других преимуществ полиметалличес-

ских катализаторов следует отметить возможность работы при пониженном содержании платины и хорошую регенерируемость.

Необходимо подчеркнуть, что несмотря на применение высокоеффективных промоторов, позволивших снизить содержание платины и одновременно улучшить эксплуатационные характеристики катализаторов, до сих пор неизвестен ни один неплатиновый катализатор риформинга, который бы обеспечивал такие же большие выходы продуктов с высокими октановыми числами.

Успешная эксплуатация полиметаллических катализаторов возможна лишь при выполнении определенных условий:

содержание серы в сырье риформинга не должно превышать 0,0001% (масс.); значит, необходимо обеспечить глубокое обессеривание сырья в блоке предварительной гидроочистки;

содержание влаги в циркулирующем газе не должно превышать 0,002—0,003% (мол.);

пуск установки из свежем и отрегенерированном катализаторе требует использования в качестве инертного газа чистого азота (полученного, например, ректификацией жидкого воздуха);

для восстановления катализатора предпочтительно использование электролитического водорода.

Наиболее крупными поставщиками катализаторов риформинга на Западе являются американские фирмы American Cyanamid Company (40% поставок), UOP (35% поставок) и Engelhard Industries (23% поставок). Первая из названных фирм производит катализаторы Aeroform PHF-4, состоящие из платины и хлорированной щ-окиси алюминия (размеры гранул 1,6 и 2,1 мм) и Aeroform PHF-5, состоящий из платины и окиси алюминия. Катализатор Aeroform PHF-5 выпускается специально для риформинга низкого давления.

Фирмой Engelhard Industries выпускаются катализаторы Sinclair-Baker RD-150, содержащие 0,6 и 0,35% (масс.) платины на щ-окиси алюминия с размерами гранул 1,6 мм.

В последнее время фирмой разработаны и широко применяются промотированные катализаторы серии E-500 и E-600. Известно, что катализаторы серии E-500 содержат добавку рения.

Фирмой UOP выпускается целый ряд катализаторов серии R. Среди них монометаллические катализаторы R-5, R-7, R-8, R-9, R-11, R-12 и R-15, содержащие 0,375—0,78% (масс.) платины, 0—0,11% (масс.) форта и 0,23—0,9% (масс.) хлора. Размеры гранул катализаторов 1,6 и 3,2 мм. Катализатор R-15 предназначен для получения наряду с высокооктановым бензином повышенных количеств сжиженного газа. Для увеличения активности в реакциях гидрокрекинга в катализатор добавлен цеолит.

В последние годы фирма осуществляет производство полиметаллических катализаторов. Это платино-рениевый катализатор R-16, серия катализаторов R-20, не содержащих рения, и серия полиметаллических катализаторов R-30. Возможно, катализатор R-22 содержит добавку герmania.

Фирме Chevron Research (США) принадлежит приоритет в разработке платино-рениевого катализатора риформинга. Фирма выпускает несколько типов таких катализаторов:

тип А — с содержанием платины 0,6% (масс.);

типы В и С — с содержанием 0,3% (масс.) платины и 0,3% (масс.) рения.

Фирмой Exxon разработаны катализаторы серии KX-130. Предполагают, что катализаторы в качестве промотора содержат иридий и какой-то третий компонент.

Фирмы Houdry Process и Chemical Company (США) выпускают ряд габлевированных катализаторов. Катализаторы серии A Grade 100S и 200S содержат 0,5% (масс.) платины на окиси алюминия. Катализаторы — 3Q, 3H, 3K, 3L содержат 0,5—0,75% (масс.) платины на окиси алюминия.

В Западной Европе в производстве катализаторов ведущее место принадлежит французской фирме Procatalyse, которая готовит катализаторы по разработкам Французского института нефти. Сведения о катализаторах этой фирмы помещены в табл. 5.24. Возможно, в состав некоторых полиметаллических катализаторов этой фирмы входит индий.

Японская фирма Asahi Chemical выпускает платино-свинцовую катализатор, обладающий хорошими характеристиками.

Таблица 5.24

Катализаторы риформинга, изготавливаемые фирмой Procatalyse
(Франция)

Катализатор	Форма и размер гранул	Носитель	Металлический компонент	Содержание платины, % (масс.)	Рабочее давление процесса, МПа
RG-101	Шарики 1,25—2,5 мм	Фторированная Al_2O_3	Платина	0,60	3,0
RG-302	Экструдаты 2,2 мм	Al_2O_3	»	0,60	2,5
RG-312				0,35	
RG-402	Экструдаты 1,3 мм	Al_2O_3 высокой чистоты	»	0,60	
RG-412				0,35	2,0
RG-422	Экструдаты 1,3 мм	Al_2O_3 высокой чистоты	Платина, промоторы	0,60	
RG-432				0,35	1,4
RG-442				0,35	
RG-451	Шарики 1,8 мм	Al_2O_3 высокой чистоты	То же	0,35	
RG-461				0,60	1,0

Катализаторы, выпускаемые пред

Катализатор	Форма и размер гранул	Носитель	Насыпная плотность, кг/м ³
8801	Кубики, 10 мм	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ из алюминия	940
8811	Осколки 2—4 мм	То же	930
8812	Экструдаты, диаметр 2—3 мм	»	850
8813/K	Шарики, диаметр 3—5 мм	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ из нитрата	650
8813/S	Экструдаты, диаметр 1,5—2 мм	То же	600—700
8815	Экструдаты, диаметр 1,5—2 мм	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ из нитрата	700—750
8816	Экструдаты, диаметр 2 мм	Al_2O_3	730
8817	Экструдаты, диаметр 2 мм	Al_2O_3	550; 730

^a Имеется модификация катализатора, не содержащая фтора.^b В том числе пор размером $> 500 \text{ \AA}$ имеется $(0,1—0,2) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$.^c Катализатор 8817 содержит меньше платины, чем катализатор 8816.

Большой опыт в разработке и производстве катализаторов риформинга имеет предприятие Leuna-Werke в ГДР (табл. 5.25).

Сведения о катализаторах риформинга, применяемых в нефтеперерабатывающей промышленности СССР, помещены в табл. 5.26.

Промышленным сырьем для производства окиси алюминия — носителя катализаторов риформинга — является техническая гидроокись алюминия (глинозем). Для придания технической гидроокиси ряда свойств (формуемость, содержание примесей), необходимых для производства носителя, ее подвергают переосаждению. Так, начальной стадией одного из наиболее известных способов производ-

ства окиси алюминия является растворение глинозема в щелочи с получением алюмината натрия и затем осаждение гидроокиси алюминия азотной кислотой (алюминатный способ). Сливание концентрированных растворов алюмината и кислоты ведут при определенной скорости подачи жидкости, постоянном pH и непрерывном перемешивании. Свежеосажденный осадок гидроокиси подвергают фильтрации и промывке. В зависимости от условий осаждения могут быть получены различные модификации гидроокиси алюминия, в частности бемит или байерит.

Прокаливание окиси алюминия при 550—600 °C обеспечивает ее оптимальную кислотность и стабильность структуры при эксплуатации в составе катализатора риформинга.

Соединение платины может быть нанесено на золь гидроокиси алюминия на стадии приготовления носителя. Однако такие катализаторы обладают пониженной активностью.

Наибольшее распространение получил метод пропитки гранул окиси алюминия водным раствором платинохлористоводородной кислоты: При этом происходит избирательная адсорбция аниона PtCl_6^{2-} из раствора с локализацией платины в наружном слое гранул катализатора. Следует отметить, что при использовании такого катализатора наблюдаются повышенные потери платины из-за повреждения гранул во время транспортировки и эрозии поверхностного слоя в промышленных реакторах.

Для более равномерного распределения платины в объеме гранул носителя к раствору платинохлористоводородной кислоты добавляют другую кислоту в качестве конкурирующего адсорбата.

Катализатор с достаточно равномерным распределением платины по всему объему гранул окиси алюминия может быть также получен пропиткой «аммиака-

принятыем Lemna-Werke (ГДР)

Таблица 5.25

Содержание платины, % (масс.)	Содержание галогена, % (масс.)	Объем пор, м ³ /кг	Удельная поверхность, м ² /кг
0,15—0,20	0,3 Cl	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$200 \cdot 10^3$
0,52	0,6 Cl	$0,3 \cdot 10^{-2}$	$215 \cdot 10^3$
0,52	0,6 Cl	—	—
0,56	0,6 Cl, 0,3 F	$(0,5 - 0,6) \cdot 10^{-2}$	$(180 - 190) \cdot 10^3$
0,56	0,6 Cl, 0,3 F	$(0,5 - 0,6) \cdot 10^{-2}$	$(190 - 220) \cdot 10^3$
0,36 или 0,60	0,3 Cl, 0,3 F ^a или 0,6 Cl, 0,3 F ^a	$(0,5 - 0,6) \cdot 10^{-3,6}$	$260 \cdot 10^3$
Pt + Re	—	—	—
Pt + Re ^b	—	—	—

Промышленные катализаторы СССР

Таблица 5.26

Катализатор	Тип катализатора	Содержание платины, % (масс.)	Кислоты промотор
МН-Б6	Монометаллический	0,55	Фтор
	»	0,60	Хлор
	Биметаллический	0,60	»
	»	0,36	»
	Полиметаллический	0,36	»

том» платины. Последний готовят добавлением аммиака к нагретому до 80—90 °С раствору платинохлористоводородной кислоты. В этом случае платина находится в катионах образующихся комплексных соединений.

Введение в катализатор металлических промоторов в большинстве случаев осуществляют также пропиткой окиси алюминия растворами соединений соответствующих металлов. Промоторы могут быть нанесены как совместно с платиной, так и последовательной пропиткой до или после введения в катализатор платины.

В качестве исходного соединения для приготовления платино-рениевых катализаторов используют рениевую кислоту ($HReO_4$), которая может быть легко приготовлена растворением семиокиси рения в воде.

Один из способов получения платино-германиевых катализаторов заключается в распределении тонкоизмельченных частиц двуокиси германия в золе гидроокиси алюминия, дальнейшей обработке и прокаливании полученного гидрогеля. В полученную композицию вводят затем платину. По другому способу окись алюминия пропитывают раствором соединения платины в смеси с подвергнутым старению раствором четыреххлористого германия в безводном спирте.

Чтобы избежать чрезмерного расщепления углеводородного сырья в начальный период работы катализаторов риформинга, в ряде случаев прибегают к их ссернению непосредственно после нанесения платины на окись алюминия. Обработку катализаторов чаще всего проводят сероводородом. Кроме него могут быть использованы другие серусодержащие соединения, например сернистый аммоний, тиумочевина и др. В результате подобной обработки образуется сернистое соединение платины, которое непосредственно перед эксплуатацией катализатора восстанавливают до металла. Неосерненные катализаторы после нанесения платины и сушки при 110—130 °С обычно прокаливают в токе воздуха или азота при температуре 350—600 °С. Одной из основных задач прокаливания является обезвоживание катализатора.

Катализаторы риформинга восстанавливают водородом под давлением 0,5—1 МПа при постепенном повышении температуры до 480—500 °С и выдержке при этой температуре в течение нескольких часов. Для восстановления полиметаллических катализаторов применяют водородсодержащий газ риформинга, накопленный заранее или взятый с соседней установки. Газ, используемый для восстановления, не должен содержать окиси углерода и углекислого газа — иначе возможно отравление катализатора.

Для восстановления полиметаллических катализаторов предпочтителен электролитический водород. Применение водородсодержащего газа риформинга в этом случае приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик катализаторов. Водород или водородсодержащий газ необходимо подвергать осушке в период восстановления, чтобы предотвратить унос галогена из катализатора.

При осуществлении процесса риформинга наблюдается постепенное снижение активности и селективности катализатора. Основные причины дезактивации катализаторов: действие каталитических ядов, содержащихся в сырье; закоксовывание катализатора; длительное термическое воздействие, приводящее к росту кристаллов платины и изменению физико-химических свойств носителя.

Характер действия тех или иных ядов может быть различным. Так, например, свинец, ртуть, медь, вода и др. вызывают необратимое отравление катализатора. Сернистые и азотистые соединения могут вызывать временное, обратимое отравление. Вместе с тем, при длительном воздействии сернистых соединений отравление зачастую бывает необратимым. Весьма сильный яд, вызывающий необратимое отравление, — мышьяк. Максимально допустимое содержание мышьяка в сырье составляет 10^{-7} % (масс.).

Необратимое отравление катализаторов риформинга вызывает вода, в частности растворенная в исходном сырье. Влияние воды на катализатор объясняется взаимодействием ее с носителем, приводящим к снижению содержания кислотного промотора (галогена) в катализаторе и, таким образом, к уменьшению кислотности катализатора и ухудшению его активности.

Отравление сернистыми соединениями избирательно и ведет к падению активности катализатора лишь в отношении реакций ароматизации углеводородов. При этом возрастает расщепляющее действие катализатора. Снижение скорости реакций ароматизации, с одной стороны, и усиление реакций распада, с другой, вызывает нарушение селективности процесса. Ослабление гидрирующей функции

катализатора влечет за собой также более быстрое и глубокое, чем обычно, закоксовывание катализатора. Наиболее чувствительны к действию сернистых соединений полиметаллические ренийсодержащие катализаторы. Содержание серы в сырье риформинга в ряде случаев ограничивают 0,00005% (масс.). При увеличении содержания серы от 0,0001—0,0003 до 0,0015% (масс.) циклы работы на полиметаллических катализаторах уменьшаются вдвое. После кратковременного пропускания сырья с повышенным содержанием сернистых соединений при переходе на очищенное сырье нормальная работа катализатора восстанавливается.

Перед проведением окислительной регенерации установку следует прогревать водородсодержащим циркулирующим газом с целью тщательной очистки от серы. В противном случае образующийся при регенерации катализатора серный ангидрид будет реагировать с активной окисью алюминия, давая основной сульфат алюминия и вызывая существенные изменения катализатора.

Чтобы избежать вредного действия сернистых и других соединений, необходимо тщательно удалять окислину и очищать оборудование установки риформинга при переходе с обычного на полиметаллический катализатор.

Сильный яд для платиновых катализаторов — азот. В условиях риформинга азотсодержащие соединения подвергаются гидрированию, образуя аммиак. Последний, адсорбируясь на кислотных центрах катализатора, подавляет его активность в реакциях изомеризации, гидрокрекинга и дегидроциклизации. Максимально допустимое содержание азота в бензиновых фракциях, поступающих на установки риформинга, составляет $2 \cdot 10^{-4}$ % (масс.) при работе на алюмоплатиновых катализаторах и менее $1 \cdot 10^{-4}$ % (масс.) — на полиметаллических катализаторах.

Весьма своеобразно действуют на катализаторы риформинга хлороганические соединения. В небольших количествах такие соединения стабилизируют работу платинового катализатора. При содержании воды в сырье в количестве $(15-50) \cdot 10^{-4}$ % (масс.) к нему добавляют хлороганическое соединение в количестве, эквивалентном $(1-3) \cdot 10^{-4}$ % (масс.) хлора. Однако при более высоком содержании хлора в бензине резко усиливается расщепляющее действие катализатора, снижается концентрация водорода в циркулирующем газе риформинга, что приводит к быстрому закоксовыванию катализатора.

Большинство металлов — яды для катализаторов риформинга, они отравляют катализатор, накапливаясь на его поверхности. Тщательная предварительная гидроочистка позволяет удалить из сырья значительную часть примесей, которые могут вызвать отравление катализаторов риформинга.

При катализитическом превращении органических соединений наблюдается отложение углистых веществ (кокса) на поверхности катализатора. Одним из путей образования подобных отложений при переработке бензинов может быть частичное дегидрирование некоторых углеводородов до лабильных диенов с последующим возникновением полимеров, образующих продукты уплотнения на поверхности катализатора. Такими углеводородами могут быть пятичленные циклаланы, способные дегидрироваться с образованием углеводородов ряда циклопентадиена, весьма склонных к полимеризации. Содержание кокса на обычных алюмоплатиновых катализаторах достигает примерно 10% (масс.). Полиметаллические катализаторы могут сохранять работоспособность при 15—20% (масс.) кокса.

Фторированные катализаторы при длительной работе теряют значительную часть фтора. При отсутствии на установке системы подачи в реакторы риформинга хлороганического соединения катализатор в процессе эксплуатации практически полностью дехлорируется. Что касается содержания платины в катализаторах, то оно остается практически неизменным. Потери платины наблюдаются лишь из-за дробления, истирания, пыления самого катализатора и составляют примерно 1%.

При длительном термическом воздействии на катализатор риформинга происходит укрупнение частиц платины на поверхности носителя (спекание), что приводит к снижению активности катализатора. Если размеры частиц платины в свежем катализаторе составляют менее 5 нм, то после длительной эксплуатации размеры кристаллитов платины могут составлять более 20 нм. Значительно уменьшается удельная поверхность носителя, увеличивается объем пор вследствие их укрупнения.

Катализатор риформинга, снижавший активность в результате закоксовывания, подвергают окислительной регенерации. Регенерацию проводят смесью инертного газа с кислородом [содержание кислорода 0,5—0,6% (мол.)] при давлении 0,7—2,0 МПа в ступенчатом подъеме температуры. При температуре 250—300 °C происходит, в основном, горение адсорбированных катализатором легких углеводородов. При 400—450 °C выгорает кокс. По завершении выгорания основной массы углистых отложений содержание кислорода в инертном газе увеличивают до 1—1,5% (мол.) и прокаливают катализатор при температуре 480—500 °C. Контроль за ходом регенерации осуществляют, регулируя содержание кислорода в газе на входе в систему и измеряя его концентрацию на выходе из нее. Кроме того, ведется наблюдение за перепадом температуры на катализаторе и перемещением зоны повышенных температур по слою катализатора. Регенерация считается законченной, когда концентрация кислорода в газе регенерации на выходе из последнего реактора риформинга равна концентрации кислорода в газе на входе в систему.

Однако далеко не всегда с помощью обычной окислительной регенерации активность и селективность катализатора могут быть полностью восстановлены. В том случае, если катализатор дегалогенирован и на его поверхности произошло укрупнение частиц платины, необходимы более эффективные приемы, позволяющие не только выжечь отложения кокса, но и диспергировать платину, подвергшуюся спеканию, а также восполнить потери галогена. Для решения этой задачи применяют окислительное хлорирование катализатора.

Метод окислительного хлорирования (оксихлорирование) заключается в том, что после выжига кокса катализатор дополнительно при температуре 400—500 °C обрабатывают смесь инертного газа и кислорода с добавлением хлорсодержащего соединения (хлора, хлористого водорода, хлорогранитического соединения). Для более равномерного распределения хлора в катализаторе оксихлорирование проводят в присутствии небольшого количества водяного пара. Во время этой операции контролируют мольное соотношение вода/хлор, которое колеблется от значений, меньших 10 до (40—80) : 1. В катализатор на стадии окислительного хлорирования может быть внесено от 0,1 до 1% (масс.) хлора.

Применение оксихлорирования позволяет значительно увеличить срок службы катализатора.

Основные технологические схемы установок риформинга

При классификации установок различных типов за основу естественно принять способ осуществления окислительной регенерации катализатора.

Наиболее многочисленны процессы и установки риформинга со стационарным слоем катализатора, где условия процесса выбраны таким образом, чтобы обеспечить длительность межрегенерационного цикла 0,5—1 год и более. Относительно редкие регенерации катализатора на установках подобных типов совмещаются, как правило, с ремонтом оборудования. Оксилительные регенерации проводятся одновременно во всех реакторах и занимают 5—10 суток в год при общей длительности простоя 20—40 суток в год.

Вторую группу составляют процессы с короткими межрегенерационными циклами. Регенерация катализатора проводится попаременно в каждом реакторе, без остановки процесса риформинга в целом. Такая организация требует наличия на установке дополнительного «лавающегося» реактора, разветвленной системы трубопроводов и надежной запорной арматуры, способной работать в условиях высокой температуры и давления.

Третья группа — процессы с движущимся слоем катализатора. Оксилительная регенерация проводится непрерывно в отдельных аппаратах.

Большинство советских промышленных установок катализитического риформинга относится к первой группе.

Технологическая схема установки со стационарным слоем катализатора и длительными межрегенерационными циклами приведена на рис. 5.9. Подготовленное сырье, поступающее из блока гидроочистки, смешивается с водородсодержащим газом, подогревается в теплообменнике и направляется на реакторный блок, состоящий из печи (или секции печи) предварительного нагрева, 3—4 ади-

батических реакторов и 2—3 печей (или секций печи) для межступенчатого нагревания продуктов реакции. Условия катализитического риформинга на установках подобных типов: объемная скорость подачи сырья $1,5\text{--}2 \text{ ч}^{-1}$, температура 480—520 °C, давление 1,5—3,5 МПа, мольное отношение водород/сырье от 5 : 1 до 9 : 1. Для каждого конкретного типа установок рабочее давление процесса и мольное отношение водород/сырье фиксированы. Выбор этих параметров зависит от типа используемого катализатора и фракционного состава сырья. После выхода из последнего реактора газопродуктовая смесь охлаждается до 20—40 °C, после чего проводится сепарация водородсодержащего газа. Поток водородсодержащего газа разделяется — основная масса поступает на прием циркуляционного компрессора, а избыток выводится из блока риформинга на блок предварительной гидроочистки бензина. Катализат с растворенными углеводородами

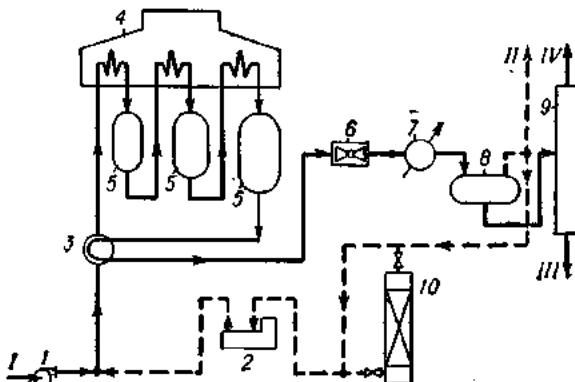


Рис. 5.9. Схема установки катализитического риформинга со стационарным слоем катализатора и длительными межрегенерационными циклами:

I — сырьевой насос; 2 — циркуляционный компрессор; 3 — теплообменник; 4 — многокамерная трубчатая печь; 5 — реакторы; 6 — воздушный холодильник; 7 — водяной колодильник; 8 — сепаратор; 9 — стабилизационная колонна; 10 — адсорбер-осушитель; I — гидроочищенный бензин; II — водородсодержащий газ; III — стабильный катализат; IV — углеводородный газ.

дросселируется и подается на стабилизацию. Отделение стабилизации включает от 1 до 4 колонн, где продукты реакции разделяются на катализат с заданным давлением паров, сжиженный газ $C_8\text{--}C_4$ и сухой газ (преимущественно $C_1\text{--}C_2$).

На установках имеется оборудование для промотирования катализатора хлором в циклах реакции и регенерации и для регулирования влажности в системе риформинга.

Основные типы советских установок катализитического риформинга приведены в табл. 5.27. Установки Л-35-5 и Л-35-6 снабжаются гидроочищенным сырьем отдельно стоящими блоками гидроочистки типа Л-24/300. В остальных случаях блоки гидроочистки входят в установку.

Установки, основной продукцией которых являются бензол, толуол и ксиолы, имеют в своем составе блоки экстракции. На блоках риформинга этих установок установлен дополнительный реактор с катализатором для селективного гидрирования непредельных в катализате. Селективное гидрирование проводится при температуре 150—200 °C. Товарные ароматические углеводороды, полученные по такой схеме, не требуют дополнительной очистки. Характерные показатели работы установок при переработке широкой и узкой фракций приведены в табл. 5.28.

Среди зарубежных процессов со стационарным слоем катализатора и длительными межрегенерационными циклами следует выделить магниформинг. Технологическая схема установки приведена на рис. 5.10. Этот процесс является примером последовательной оптимизации основных технологических параметров. В первой и второй ступенях риформирования поддерживаются относительно

Таблица 5.27

Типовые советские установки каталитического риформинга

Тип	Мощность по сырью, тыс. т/год	Пределы кипения сырьевой фракции, °C	Основная продукция
Л-35-5	300	85—180	Компонент бензина
Л-35-11/300	300	85—180	»
ЛГ-35-11/300	300	105—140	Ксиолльный риформат
Л-35-11/600	600	85—180	Компонент бензина
ЛГ-35-11/300-95	300	85—180	»
ЛЧ-35-11/600	600	85—180	»
Л-35-11/1000 (ЛК-6У)	1000	85—180	»
		62—140	Бензол, толуол, ксиоллы
Л-35-6	300	62—105	Бензол, толуол
Л-35-12/300	300	62—105	»
Л-35-8/300	300	62—105	»
ЛГ-38-8/300	300	62—105	»
Л-35-13/300	300	105—140	Ксиоллы

Таблица 5.28

Характеристика работы установок риформинга на катализаторе А П-64

Показатели	Производство бензина	Производство бензола и толуола
Характеристика сырья:		
фракционный состав, °C		
н. к.	85—100	70—74
к. к.	180	98—105
углеводородный состав, % (масс.)		
ароматические	5—10	4—8
нафтеновые	28—35	24—30
содержание серы, % (масс.)		
до гидроочистки	0,04—0,1	0,02—0,06
после гидроочистки	(0,5—4) · 10 ⁻⁴	(0,2—2) · 10 ⁻⁴
Условия процесса:		
давление в последней ступени риформинга, МПа	2,8—3,5	2,0
мольное отношение водород/сырье	8—9	6—8
концентрация водорода в блоке риформинга, % (мол.)	60—75	65—80
Выход продукта, % (масс.)		
стабильный катализат	78—82	—
бензол	—	8—12
толуол	—	15—20
Октановое число катализата (и. м.)	95	76—84

низкая температура и высокая объемная скорость, что повышает селективность превращения нафтеновых углеводородов в ароматические. В третьей и последующих ступенях (всего их 4—5) поддерживается высокая температура и пониженная объемная скорость, требуемые для получения катализата с заданным содержанием ароматических углеводородов и заданным октановым числом за счет преимущественного протекания реакций дегидроциклизации и гидрокрекинга. Для осуществления указанных выше требований объемы реакторов вы-

бранны таким образом, чтобы распределить катализатор например в отношении 1 : 1 : 2 : 7 (при четырехреакторной схеме). Низкая температура и высокие объемные скорости в I и II ступенях риформирования позволяют без ущерба для длительности межрегенерационного цикла значительно уменьшить в этих ступенях мольное отношение водорода к сырью; в III и последующих высокотемпературных ступенях риформирования мольное отношение поддерживается на высоком уровне. С этой целью циркулирующий водородсодержащий газ разделяется после компрессора на 2 потока: часть (примерно $\frac{1}{3}$) смешивается с сырьем и поступает в I ступень риформирования, другой поток ($\frac{2}{3}$ общего количества) подается на вход III ступени риформирования.

Первые установки магнаформинга использовали платиновые катализаторы RD-150 и RD-150C; в настоящее время большинство установок этого типа использует

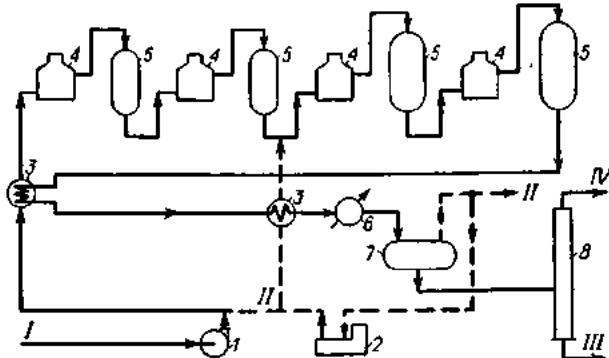


Рис. 5.10. Схема установки магнаформинга:

I — сырьевой насос; 2 — циркуляционный компрессор; 3 — теплообменники; 4 — трубчатые печи; 5 — реакторы; 6 — холодильник; 7 — сепаратор; 8 — стабилизационная колонна;

I — гидроочищенное сырье; II — водородсодержащий газ; III — стабильный катализатор; IV — углеводородный газ.

зуют полиметаллические катализаторы и эксплуатируются на пониженном давлении. Основные показатели этого и некоторых других зарубежных процессов помещены в табл. 5.29.

Технологическая схема установки риформинга с короткими межрегенерационными циклами (ультраформинг, паэрформинг) приведена на рис. 5.11 (см. также табл. 5.30). В реакторах 4 производится риформирование сырья; реактор 8 находится на регенерации. Переключением задвижек любой из реакторов 4 может быть подсоединен к системе регенерации, а «плавающий» реактор 8 — к системе риформинга.

Ультраформинг и паэрформинг осуществляются, как правило, в жестких условиях при пониженном давлении, низкой кратности циркуляции водородсодержащего газа. В сырье этих установок вовлекаются тяжелые бензиновые фракции с концом кипения 200 °C и более. На установках получают катализаторы с октановым числом до 100—102 пунктов по исследовательскому методу. Число окислительных регенераций катализатора до полной его отработки составляет от нескольких десятков до нескольких сотен (против 2—6 регенераций на установках с длительными межрегенерационными циклами).

На рис. 5.12 приведена технологическая схема циркуляция катализатора в установке риформинга фирмы UOP. Реакторы I—III ступеней риформинга расположены друг над другом, и катализатор по системе переточных труб под действием собственного веса проходит все три реактора. Реактор IV ступени, где в условиях риформинга происходит максимальное коансообразование, расположен отдельно. Катализатор из III и IV реакторов через систему затворов поступает в питатели пневмотранспортных линий и подается на регенерацию. Отрегенерированный катализатор поступает в I и IV реакторы.

Таблица 5.29

Характеристика работы некоторых зарубежных процессов риформинга

Показатели	Процессы со стационарным слоем катализатора	Магн-форминг	Ультра-форминг	Непрерывный процесс фирмы UOP
Марка катализатора	Серия R (UOP) серии E-500, E-600, HR-71	E-601	Полиметаллический	R-16, R-22
Условия процесса:				
температура, °C	470—525	470—490 * 490—510 **	470—520	~500
давление, МПа	2—3,5	1,4—1,8	1,4—2,1	1,1—1,3
объемная скорость, ч^{-1}	1—3	2—2,5	1—3	2
мольное отношение водород/сырец	5—7,5	2,5—3 * 7,5—8 **	3—5,5	3
Концентрация водорода, % (мол.)	70—90	—	75—85	80—85
Длительность межрегенерационного цикла, сутки	До 360	—	5—40	~15 **
Октановое число бензина риформинга (и. м.)	95—100	До 100—102	До 102	95 и выше

* В I и II реакторах.

** В III и IV реакторах.

** Время полного обмена катализатора в реакторах.

Таблица 5.30

Степень превращения углеводородов в процессах катализитического риформинга и ароматизации

Реакции	Степень превращения, %	
	Риформинг	Ароматизация
Дегидрирование циклогексана	100	100
Дегидроизомеризация метилциклогексана	50—60	65—75
Дегидроциклизация парафинов		
C ₆	0—5	20—35
C ₇	25—45	55—65
C ₈	30—50	60—70
C ₉	55—65	70
Гидроалкилирование гомологов бензола		
C ₆	10—20	30—50
C ₇	5—15	20—30
C ₈	5—10	15—20

Скорость циркуляции катализатора в I—III и IV ступенях при такой системе может быть различна. Благодаря регулируемому обновлению катализатора в реакторах среднее содержание кокса на нем может поддерживаться на низком уровне и условия риформинга — температура, давление, мольное отношение водорода к сырью — остаются практически постоянными на протяжении всего периода

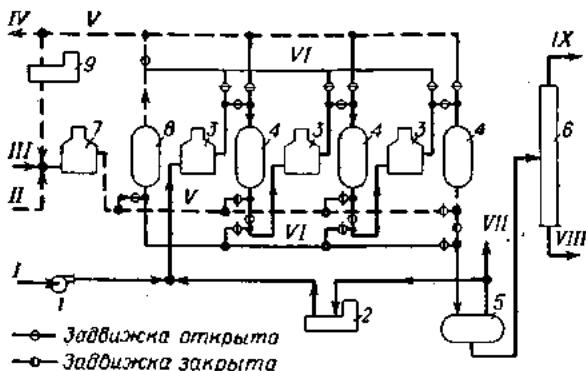
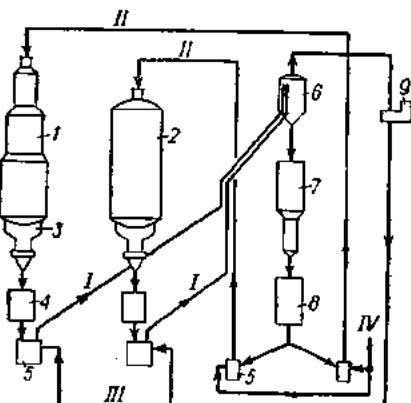


Рис. 5.11. Схема установки каталитического риформинга с короткими меандрированием циклами и «плавающим» реактором:

1 — сырьевая насос; 2 — циркуляционный компрессор; 3 — трубчатые печи для подогрева газосырьевой смеси; 4 — реакторы; 5 — сепаратор; 6 — стабилизационная колонна; 7 — трубчатая печь для подогрева газов регенерации; 8 — реактор (на регенерации); 9 — компрессор для циркуляции газов регенерации; I — гидроочищенное сырье; II — кипящий газ (азот); III — воздух; IV — взбыточный газ регенерации; V — линия переключения на регенерацию; VI — линия переключения на реакцию; VII — водородсодержащий газ; VIII — стабильный катализатор; IX — углеводородный газ.

Рис. 5.12. Схема циркуляции катализатора установки риформинга фирмы UOP:

I — реакторы риформинга I—III ступеней; 2 — реактор риформинга (IV ступень); 3 — разгрузочное устройство; 4 — затворный бункер; 5 — питатели; 6 — бункер для закоксованного катализатора; 7 — регенератор; 8 — бункер для отрегенерированного катализатора; 9 — газодувка; I — линия пневмотранспорта; II — линия пневмотранспорта катализатора в реакторы; III — газ для транспорта катализатора в регенератор; IV — газ для транспорта катализатора в реактор.



работы установки. Это позволяет поддерживать на постоянном уровне не только качество катализата, но и его выход, а также выход и концентрацию товарного водорода.

На установках с непрерывной регенерацией катализатора давление процесса может быть снижено до 0,9—1,0 МПа; а мольное отношение водорода к сырью до 2—3. Работа установки при столь низком давлении на постоянно обновляемом катализаторе, активность которого мало отличается от свежего, позволяет получать высокий выход товарных продуктов.

Иная схема непрерывной регенерации катализатора разработана Французским институтом нефти (рис. 5.13). Отрегенерированный катализатор поступает

в реактор I ступени и затем последовательно проходит все реакторы. Транспорт катализатора между реакторами — пневматический, транспортный агент — водородсодержащий газ. Из последнего реактора катализатор поступает в бункер-накопитель, где отделяется от пневмоагента. Из бункера-накопителя катализатор периодически ссыпается в регенератор, где в неподвижном слое проводится окислительная регенерация, а в случае необходимости — иные операции по подготовке катализатора к работе в цикле реакции. Единовременно регенерируется около 5% общего количества загруженного катализатора.

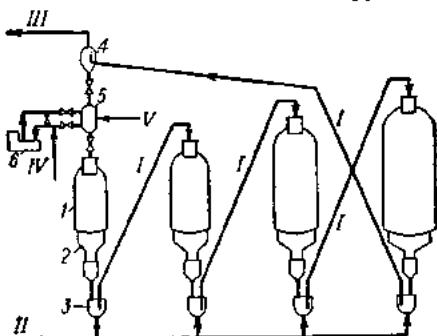


Рис. 5.13. Схема циркуляции катализатора установки риформинга ФИН:

I — реактор; 2 — разгрузочное устройство реактора; 3 — питатель транспортных линий; 4 — бункер-накопитель; 5 — регенератор; 6 — циркуляционный компрессор газов регенерации; I — линии пневмотранспорта катализатора; II — подача транспортного водородсодержащего газа; III — сброс транспортного газа; IV — инертный газ и воздух; V — водород на продувку и восстановление катализатора.

Система циркуляции катализатора использована Французским институтом нефти в процессе риформинга, а также при осуществлении процесса аромайзинг. В этом процессе за счет изменения состава катализатора и проведения реакций в особо жестких условиях наряду с реакциями риформинга протекает деалкилирование гомологов бензола с накоплением в катализате бензола, толуола и ксиолов (табл. 5.30). Выход продуктов при переработке сырья разного фракционного состава приведен в табл. 5.31. Из катализата процесса аромайзинг бензол выделяют экстрактивной дистилляцией, а толуол и ксиолов — ректификацией.

Таблица 5.31

Выход продуктов при переработке сырья разного фракционного состава в процессе аромайзинг, % (масс.)

Продукты	Пределы кипения сырья, °C			
	60—103	103—174	60—174	71—160
Водород	2,35	2,40	2,25	2,30
Метан—этан	14,13	7,54	10,03	11,30
Пропан—бутан	18,43	10,96	13,52	13,80
Катализат C ₆₊	65,09	79,10	74,20	72,60
в том числе:				
бензола	20,43	0,90	6,30	5,70
толуола	27,45	10,00	16,40	25,70
ароматических C ₈	3,07	29,20	19,10	25,70
ароматических C ₉	0,73	26,30	17,60	7,70
всего ароматических	51,68	66,40	59,40	64,80

Литература

- Ермоленко Н. Ф., Эфрос М. Е. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. Минск, «Наука и техника», 1971. 285 с.
Жарков Б. Б., Маслянский Г. Н., Федоров А. П. и др. Методы испытаний активности катализаторов. Материалы Координационного центра. Вып. 4. Новосибирск, 1976, с. 133—136.

- Жоров Ю. М., Панченков Г. М. Химия и технол. топлива и масел, 1969, № 8, с. 1.*
Исследование и применение гидрогенизационных процессов в нефтеперерабатывающей
и нефтехимической промышленности. М., ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1968.
- Калечиц И. В., Неудачина В. И. Химия процессов гидрокрекинга. М., ЦНИИТЭНЕФТЕ-*
ХИМ, 1970, с. 19.
- Маслянский Г. Н., Жарков Б. Б., Федоров А. П. и др. Химия и технол. топлив и масел,*
1977, № 1, с. 16—19.
- Орочко Д. И., Сулимов А. Д., Осипов Л. Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепере-*
работке. М., «Химия», 1971.
- Politzer E. L. e. a. In: Advances in Chemistry. Ser. 97. Amer. Chem. Soc., 1971, p. 20—37.*
- Сулимов А. Д. Каталитический реформинг бензинов. М., «Химия», 1973. 152 с.*
- Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М.,*
«Мир», 1973. 368 с.
- Чаплетта Д. Г. и др. В кн.: Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей про-*
мышленности. Под ред. П. Эммета. Т. II. М., Гостоптехиздат, 1961, с. 464—660.

6. ОКИСЛЕНИЕ

6.1. Общие сведения

Окисление — наиболее распространенный метод получения кислородсодержащих соединений из углеводородного сырья.

В качестве источника кислорода чаще всего применяют воздух, который обычно подвергают предварительной сушке и очистке от масла и пыли; в некоторых случаях используют чистый кислород или озон. Эффективными техническими окисляющими агентами могут служить многие соединения, легко выделяющие кислород, — минеральные и органические перекиси (водорода, бензоила и т. д.), кислоты и надкислоты (азотная, надуксусная, надсерная), а также окислы и соли. Конечными продуктами окисления любого углеводорода или кислородсодержащего соединения являются CO_2 и вода. Однако до этой стадии процесс доводят лишь при необходимости полного разрушения органических примесей в отработанном воздухе (в так называемых выхлопных газах). Все окислительные превращения не обратимы и сравнительно легко могут быть доведены до полного превращения исходного реагента. На практике более низкая степень превращения сырья поддерживается с целью уменьшения образования вторичных продуктов.

Реакции окисления — экзотермические. Тепловой эффект возрастает по мере увеличения глубины окислительной деструкции исходного реагента и в пределе равен теплоте горения данного вещества (см. гл. 8, т. 1). Большинство реакций окисления характеризуется высокими значениями энергии активации, т. е. скорость их резко возрастает при повышении температуры. Общей для большинства технических процессов окисления является проблема отвода теплоты реакции.

По механизму подавляющее большинство процессов окисления относится к классу свободно-радикальных цепных реакций с вырожденными разветвлениями. Поэтому скорости реакций окисления существенно зависят от чистоты исходных веществ, конструкции и материала аппаратуры и т. д. Поскольку для развития цепной реакции необходим определенный уровень концентрации свободных радикалов в реакционной среде, некатализированные реакции окисления, как правило, характеризуются большим или меньшим индукционным периодом.*

Для снижения индукционного периода к сырью часто добавляют небольшие количества веществ, способных генерировать свободные радикалы. К числу наиболее распространенных технических инициаторов реакции окисления относятся гидроперекись изопропилбензола («гипериз»), динитрил бис-изомасляной кислоты («диниз»), гидроперекись *трет*-бутила и др. При необходимости затормозить или полностью прервать реакцию окисления в реакционную массу добавляют ингибиторы — вещества, вызывающие рекомбинацию свободных радикалов (такие, например, как производные фенола и серы, амины и т. д.).

В технике обычно различают жидкофазные и газофазные процессы окисления.

Реакции газофазного окисления в подавляющем большинстве случаев протекают на поверхности твердых катализаторов. Практически все летучие органические вещества образуют с кислородом (воздухом) взрывоопасные смеси. Поэтому независимо от оптимального для данной реакции соотношения сырье/кислород

тетерогенно-катализитические процессы окисления проводят либо ниже нижнего, либо выше верхнего пределов взрывоопасных концентраций.*

В последние годы все большее распространение получают так называемые процессы сопряженного окисления, в которых исходный кислород расходуется на окисление некоторого промежуточного вещества, а образовавшееся соединение становится окислителем для основного реагента. Примером таких процессов является совместное получение окиси пропилена и стирола сопряженным окислением пропилена и этилбензола (см. стр. 195).

6.2. Окисление в жидкой фазе

Окисление парафинов и бензиновых фракций

Получение синтетических высших жирных кислот окислением парафинов. Синтез высших жирных кислот основан на окислении парафинов C_{18} — C_{36} , хорошо очищенных от ароматических углеводородов. Такие парафины получаются, в частности, в процессе депарафинизации смазочных масел и содержат в своем составе до 18—25% (масс.) углеводородов изомерного строения. С наибольшим выходом синтетические кислоты C_{19} — C_{20} могут быть получены при окислении жидких α -парафинов, выделяемых мочевиной или цеолитами из дизельных фракций нефти и содержащих не более 3—5% (масс.) парафинов изостроения:

Число атомов углерода в α -парафинах	18	19	30	33
Выход кислот C_{19} — C_{20} в расчете на исходный α -парафин, %	75,1	66,5	54,4	46,5

Недостаточная селективность основной реакции обуславливает сложность состава получаемых продуктов и, как следствие этого, некоторую громоздкость и сложность технологии промышленных методов получения синтетических жирных кислот (СЖК).

Промышленное окисление твердых парафинов было начато в СССР в 1949 г. с целью получения жирозаменителей для производства кальциевых консистентных смазок массового применения. В этом процессе парафины подвергались катализитическому окислению в присутствии нафтената марганца при 130 °C до образования в оксиде 25—30% (масс.) суммарных жирных кислот. Оксидат, состоящий из жирных кислот и других кислородсодержащих соединений, использовался в качестве жирового компонента, который в растворе минерального масла подвергался омылению гидратом оксида кальция. С 1954 г. интенсивно развивается производство облагороженных синтетических кислот, пригодных для использования в качестве жирового компонента при получении мыла и высококачественных синтетических консистентных смазок.

Окисление твердых парафинов (рис. 6.1) проводится в присутствии 0,2% (масс.) перманганата калия или гидрата закиси марганца с солями натрия, взятыми в массовом соотношении 1 : 1. Из-за склонности этих катализаторов выпадать из реакционной смеси с образованием трудноудаляемого шлама процесс до сих пор осуществляется в периодическом режиме.

Свежие и возвратные (так называемые «первые и вторые неомываемые») парафины в массовом соотношении 1 : 2 смешиваются с катализатором в емкости 1 и закачиваются в реактор 2. Окисление проводится в реакторе барботажного типа из пержавеющей стали объемом 60 м³ в переменном температурном режиме (от 118 до 105 °C) кислородом воздуха, подаваемого со скоростью, рассчитанной на полное сечение аппарата, не менее 0,1 м/с.

В указанных условиях скорость образования кислот составляет около 2,3% (масс.) в 1 ч. Оксидат, имеющий кислотное число около 70 мг КОН/г, поступает в отстойник 3, в котором отделяется катализаторный шлам и частично увлечен-

* Исключение представляют некоторые модификации процесса окисления в псевдоожженном слое катализатора, которые могут протекать в области взрывоопасных концентраций.

ные им окси- и дикарбоновые кислоты. Последующие технологические операции осуществляются непрерывно. Из отстойника 3 оксидат прокодит через промывную колонну 4, в которой при 80—90 °C водой отмывают кислоты С₁—С₄ и растворимые соли катализатора. Промытый оксидат направляется в омылитель 5, где проводится частичнаянейтрализация наиболее реакционнспособных кислот 24%-ным раствором соды. Дальнейшаянейтрализация кислот и омыление сложноэфирных соединений осуществляется в омылите 6 30%-ным раствором едкого натра. В аппаратах 5 и 6 поддерживается температура 90 °C.

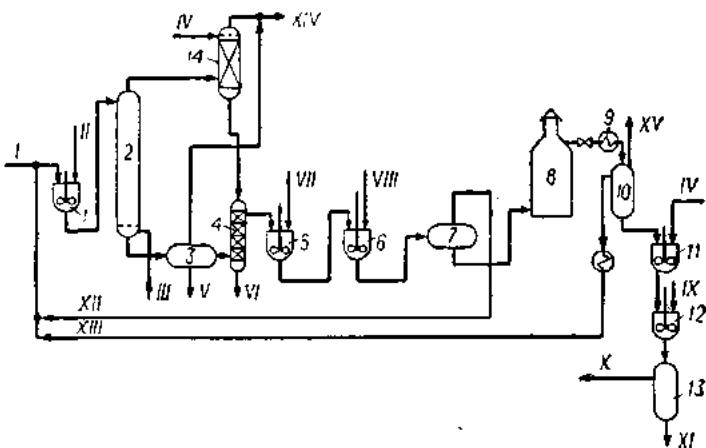


Рис. 6.1. Схема производства синтетических жирных кислот окислением твердых парафинов:

1 — смеситель; 2 — реактор; 3, 13 — отстойники; 4 — промывная колонна; 5, 6 — омылители; 7 — автоклав; 8 — трубчатая печь; 9 — конденсатор; 10 — сепаратор; 11 — емкость для приготовления «мыльного кляя»; 12 — емкость для разложения «мыльного кляя»; 14 — скруббер;

ного кляя; *X* — скрутер; *I* — парафин; *II* — катализатор; *III* — воздух; *IV* — вода; *V* — катализаторный шлам; *VI* — кислые воды на очистку; *VII* — раствор соды; *VIII* — раствор щелочи; *IX* — серная кислота; *X* — сырье кислоты выше C_4 на осушку и ректификацию; *XI* — сульфатная вода на переработку; *XII* — «первые неомываемые»; *XIII* — «вторые неомываемые»; *XIV* — отработанный воздух; *XV* — газы.

Полученная эмульсия после отстоя и отбора части неомыляемых проходит через автоклав 7, в котором при температуре 210 °С и давлении 2,45 МПа завершается разрушение трудноомываемых компонентов и происходит отделение «первых неомыляемых». Мыльный раствор с концентрацией до 70% (масс.) поступает в трубчатую печь 8 для термической обработки, в ходе которой при нагреве до 340 °С происходит деструктивное разрушение оксикислот и лактонов. При этом имеет место и частичное декарбоксилирование жирных кислот, снижающее их общий выход. Из печи расплавленное масло после снижения давления от 2,45 до 0,22 МПа и охлаждения поступает в сепаратор 10, где происходит отделение газообразных продуктов разложения, CO₂, и «вторых неомыляемых» от расплавленного мыла. «Вторые неомыляемые» после охлаждения возвращаются в смеситель 1. Расплавленное мыло, лишенное примесей, подается в емкость 11 для приготовления «мыльного клея». Здесь оно смешивается с водой и превращается при этом в 40%-ный водный раствор так называемого «облагорожденного мыла». В емкости 12 «мыльный клей» обрабатывается 92%-ной серной кислотой. При этом выделяются «сырые» кислоты, содержащие до 5,3% (масс.) неомыляемых веществ и имеющие относительно высокие карбонильные и эфирные числа (соответственно 10—18 и 4—9). «Сырые» жирные кислоты подвергаются в дальнейшем ректификации с получением ряда товарных фракций (на рисунке не показано). Качество товарных мыловаренных кислот иллюстрируется данными, приведенными в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Качество товарных жирных кислот

Показатели	Фракция	
	C ₁₀ —C ₁₆	C ₁₇ —C ₂₀
Кислотное число	259	201
Эфирное число	2,3	3,9
Карбонильное число	10,3	13,5
Иодное число	11,8	16,4
Содержание, % (масс.):		
неомываемых	1,6	4,7
основной фракции кислот	78,2	47,0

На 1 т кислот в этом процессе расходуется (в т): парафинов — 2,2; соды — 0,42; едкого натра (сухого) — 0,315; серной кислоты — 0,87.

Кроме мыловаренной фракции (C₁₀—C₁₆) получается до 300 кг кислот C₁—C₈ и более 130 кг кислот C₁₇—C₂₀, а также около 150 кг смолистого остатка. К недостаткам процесса следует отнести образование большого количества сульфата натрия (до 1,2 т/т).

Низкомолекулярные кислоты частично перерабатываются, частично уничтожаются. Газ, выходящий из реакторов, направляется в контактную печь для каталитического дожигания содержащихся в нем летучих продуктов окисления.

В 1960 гг. во ВНИИНЕФТЕХИМе был разработан метод получения СЖК фракций C₆—C₁₈ (в дальнейшем — соответствующих спиртов) окислением жидких парафинов. Основной особенностью этого метода является применение для нейтрализации образовавшихся кислот не соды и щелочи, а водного раствора аммиака:



При последующем нагревании аммонийных мыл до 100—120 °С они разлагаются по реакции, обратной приведенной, с образованием свободных кислот (выделяющийся аммиак рекуперируется). Более прочные соли низкомолекулярных кислот C₁—C₈ при этом не разлагаются, а остаются в водном растворе. Применение аммиака дает большую экономию щелочи и кислоты, а также практически ликвидирует проблему утилизации сульфата натрия.

Еще одна особенность этого метода — сочетание стадии получения СЖК с прямым гидрированием «сырых» кислот, содержащих примеси других кислородсодержащих продуктов, в соответствующие спирты (о прямом гидрировании СЖК см. стр. 34). Единственной операцией по очистке продуктов является отделение от спиртов примесей углеводородов (продуктов перегидрирования). По данным, полученным на опытных установках, из 1 т жидких парафинов получается 900 кг кислот C₆—C₁₈. Распространению метода препятствует дефицитность жидких парафинов, которые расходуются в основном на получение белково-витаминных концентратов.

Окисление парафинов C₄—C₈ в кислоты. Одним из промышленных методов синтеза низкомолекулярных монокарбоновых кислот с преимущественным выходом уксусной кислоты является метод жидкофазного окисления индивидуальных углеводородов C₄—C₈ или их технических смесей под давлением. Впервые промышленное окисление *n*-бутана в растворе уксусной кислоты осуществлено в США фирмой Celanese. Окисление проводится в реакторе из нержавеющей стали кислородом воздуха в присутствии солей кобальта или марганца. Основной продукт реакции — уксусная кислота, побочные продукты — муравьиная и пропионовая кислоты, метиловый и этиловый спирты, метилэтилкетон, этилацетат, ацетон. На 1 т уксусной кислоты расходуется 752—875 кг бутана, причем уксусная кислота составляет 80—90% (масс.) от всех кислородсодержащих продуктов реакции.

Очевидно, что при использовании бензиновых фракций продукты окисления будут представлены еще более широкой гаммой веществ.

Полное разделение продуктов окисления бензиновых фракций представляет собой сложную задачу из-за наличия ряда бинарных и тройных азеотропов. Однако подавляющее большинство нейтральных кислородсодержащих продуктов образует с водой азеотропы, кипящие ниже $T_{\text{кпп}}$ наиболее пикокипящей муравьиной кислоты. Поэтому отделение этой части оксианала от водного раствора кислот реализуется сравнительно легко. Нейтральные кислородсодержащие продукты возвращаются на повторное окисление и превращаются в низкомолекулярные

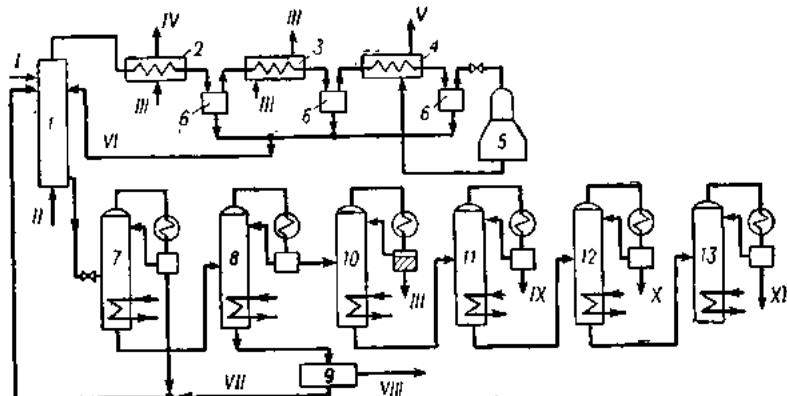


Рис. 6.2. Схема окисления бензина в жидкой фазе в кислоты C₁—C₃.

1 — реактор окисления; 2 — котел-утилизатор; 3 — водяной холодильник-конденсатор; 4 — воздушный холодильник-конденсатор; 5 — турбодетандер; 6 — сепараторы; 7 — колонна отгонки легких продуктов; 8 — колонна отделения водно-кислотной фракции; 9 — блок выделения янтарной кислоты; 10 — ректификационный блок осушки; 11—13 — ректификационные блоки выделения муравьиной, уксусной и пропионовой кислот; 14 — фракция углеводородов C_4-C_6 ; II — воздух; III — вода; IV — вторичный пар; V — отработанный воздух при сжигание; VI — возвратный конденсат; VII — возвратный кубовый продукт; VIII — янтарная кислота; IX — муравьиная кислота; X — уксусная кислота; XI — пропионовая кислота.

кислоты. По этому принципу в Англии в 1961 г. был реализован процесс получения уксусной кислоты жидкофазным окислением бензиновой фракции C_6-C_8 (рис. 6.2).

Окисление проводится в реакторе 1 из нержавеющей стали в интервале температур 160—190 °С и при давлении 4,8 МПа без катализатора или в присутствии солей кобальта, меди, магния, ванадия. Воздух подается в нижнюю часть реактора в таком количестве, чтобы содержание кислорода в отдувочном газе составляло не более 4% (об.). Пары продуктов реакции и непререгировавшие углеводороды поступают совместно с отработанным воздухом в конденсационную систему 2—4, приспособленную для утилизации теплоты. Отсюда жидкий конденсат возвращается в зону реакции. Отработанный воздух поступает в турбодетандер 5, где охлаждается до —60 °С. Полученный холод используют на установке. Оксидат из реактора поступает в ректификационную колонну 7, в которой отделяются нейтральные кислородсодержащие продукты, возвращаемые на доокисление в реактор 1. На колонне 8 происходит отделение воды и кислот C_1 — C_4 , а тяжелый кубовый остаток, пройдя блок выделения янтарной кислоты 9, поступает на повторное окисление. Вода от кислот отгоняется с помощью азеотропной перегонки (блок 10). Товарные муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты выделяются с применением азеотропной и обычной ректификации (блоки 11—13). Суммарный выход кислот C_1 — C_3 и янтарной кислоты в расчете на превращенный бензин находится на уровне 100—110%, причем выход уксусной кислоты составляет 60—75% от товарной продукции и зависит от технологии проведения процесса и используемого для окисления сырья.

Рассмотренные методы производства уксусной кислоты реализованы в промышленности ряда стран, в том числе в СССР.

Получение вторичных спиртов C_{10} — C_{20} окислением жидких π -парафинов в присутствии борной кислоты. Метод разработан Институтом нефтехимического синтеза АН СССР и получил промышленное развитие как в СССР, так и в ряде других стран.

Специфическое действие борной кислоты заключается в связывании образующихся при распаде вторичных алкилгидроперекисей спиртов в их борные эфиры и предохранении их таким образом от последующего деструктивного окисления.

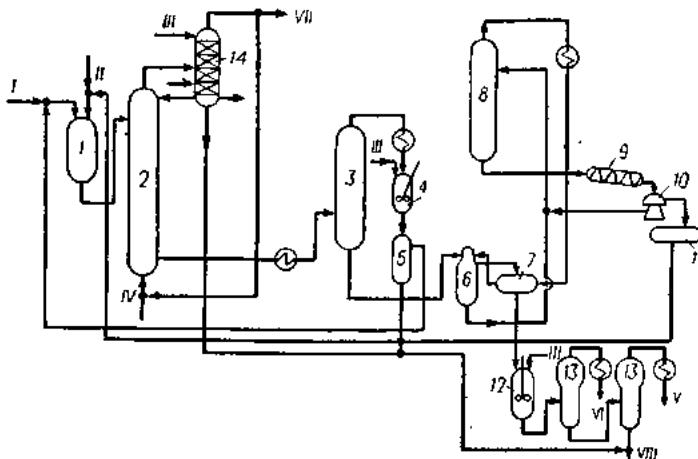


Рис. 6.3. Схема производства высших вторичных спиртов C_{10} — C_{20} окислением жидких парафинов в присутствии борной кислоты:

1 — смеситель; 2 — реактор окисления; 3 — ректификационная колонна; 4, 12 — омыльники; 5 — отстойник; 6 — гидролизер; 7 — экстрактор; 8 — выпарной аппарат; 9 — кристаллизатор; 10 — центрифуга; 11 — сушильный барабан; 13 — роторные испарители; 14 — скруббер-холодильник; 15 — жидкые парафины; 16 — борная кислота; III — раствор щелочи; IV — смесь кислорода с азотом; V — «сырые» спирты на ректификацию; VI — вода; VII — отработанный газ; VIII — раствор катализических солей кислот на переработку.

В реакцию взаимодействия с борной кислотой вступают также и первичные спирты, получающиеся в небольших количествах из первичных гидроперекисей.

Сырьем для синтеза вторичных спиртов служит фракция жидкого парафина, выкипающая в пределах 270—320 °C и содержащая не более 0,5% (масс.) ароматических углеводородов. Ограничение фракционного состава жидкого парафина продиктовано стремлением увеличить выход и качество товарных спиртов. Окисление парафинов осуществляется при 175 °C в присутствии 5%-ного водного раствора борной кислоты азотно-кислородной смесью (с содержанием кислорода не более 4,5% по объему). Для приготовления этой смеси используется отработанный газ из реактора, содержащий в основном азот (рис. 6.3).

Сыре и возвратные парафины смешиваются с водным раствором борной кислоты в смесителе 1, нагреваются до 160 °C и закачиваются в реактор 2. Оксидат, пройдя подогреватель, с температурой 260 °C направляется в ректификационную колонну 3, в которой под вакуумом (остаточное давление 2,7 кПа, т. е. 20 мм рт. ст.) от борных эфиров отгоняются соединения, не вступившие в реакцию с борной кислотой (в основном кислоты, кетоны и непрореагировавшие углеводороды). Дистиллят после охлаждения поступает в омыльник 4, где он обрабатывается 10%-ным раствором щелочи. В ходе омыления из отхода извлекаются все кислоты и протекает процесс частичного омыления соединений сложнозифирного характера. Омыленный продукт в отстойнике 5 разделяется на два слоя. Верхний, состоящий в основном из углеводородов, направляется в смеситель 1. Мыльный

раствор с низа отстойника поступает на последующую переработку. Борнокислые эфиры из куба ректификационной колонны 3 через вакуум-приемник и холодильник (температура понижается до 100 °С) подаются в гидролизер 6 на омыление. Омыление осуществляется слабым водным раствором борной кислоты, поступающим из экстрактора 7. При 95 °С эфиры гидролизуются с получением спиртов и борной кислоты. Раствор борной кислоты из гидролизера направляется в выпарной аппарат 8, в котором упаривается до содержания в нем 18% (масс.) борной кислоты. Сконцентрированный раствор борной кислоты частично кристаллизуется в аппарате 9. Выпавшие кристаллы борной кислоты отделяются от маточного раствора на центрифуге 10. Пройдя сушильный барабан 11, борная кислота снова поступает в смеситель 1. Маточный раствор из центрифуги возвращается в выпарной аппарат 8. «Сырые» спирты из куба колонны 3, содержащие продукты кислого характера, направляются на нейтрализацию раствором едкого натра в омылитель 12, после чего поступают в два последовательно включенных роторных испарителя 13. В первом из них отгоняется вода, во втором смесь спиртов отгоняется от натриевых солей кислот. Дистиллированные спирты в дальнейшем подвергаются ректификации для разделения на товарные фракции.

В составе полученных спиртов преобладают вторичные — до 83% (масс.). Смесь спиртов характеризуется следующими показателями: кислотное число — 0; эфирное число — 8; карбонильное число — 25; иодное число — 10; гидроксильное число — 220; содержание углеводородов — 2—5% (масс.); содержание полифункциональных соединений — 15—20% (масс.).

Несмотря на наличие примесей, вторичные спирты превращаются окислением в высококачественные моющие средства. Выход рафинированных вторичных спиртов C_{10} — C_{20} составляет 37,8% в расчете на израсходованное парaffины.

Окисление жидких *n*-парафинов C_{11} — C_{20} в дикарбоновые кислоты. Метод превращения указанных углеводородов в смесь алифатических дикарбоновых кислот C_4 — C_{10} был разработан во ВНИИНЕФТЕХИМе. Окисление жидких парафинов проводится при 140—180 °С и давлении 0,6—4 МПа. При 180 °С преимущественным продуктом реакции является янтарная кислота.

Выход дикарбоновых кислот (от янтарной до себациновой) при 140 °С составляет 70% в расчете на израсходованное сырье.

Получение синтетической полифункциональной добавки. Синтетическая полифункциональная добавка (СПД) применяется в качестве компонента-модификатора строительных растворов и бетонов (вместо продуктов, получаемых на основе салициловой кислоты, формальдегида и т. д.). Добавление 50—80 г СПД в 1 м³ раствора на 7—10% снижает расход цемента при существенном повышении морозо- и водостойкости бетонов.

Процесс получения СПД, разработанный во ВНИИНЕФТЕХИМе, основан на каталитическом окислении деароматизированного керосина (содержание ароматических углеводородов не должно быть более 1% по массе), выкипающего в пределах 220—300 °С и содержащего не менее 50% (масс.) наftenовых и изопарафиновых углеводородов. При окислении указанной выше фракции в определенных условиях образуется сложная смесь кислородсодержащих соединений в виде низших и высших карбоновых кислот, спиртов, кетонов, лактонов и сложных эфиров. В качестве примеси в продуктах окисления могут содержаться и дикарбоновые кислоты.

После нейтрализации кислых продуктов реакции едким натром в состав добавки вводятся натриевые соли карбоновых кислот, а также нейтральные продукты окисления.

Примерный состав добавки СПД [в % (масс.)]: натриевые соли карбоновых и дикарбоновых кислот — 24; нейтральные продукты реакции — 10; вода — остальное.

Технологическая схема производства СПД представлена на рис. 6.4. Керосин, рециркулирующий оксидат и катализатор [0,1% (масс.) перманганата калия или соответствующее количество нафтенатов марганца и натрия] поступают в реактор 1 барботажного типа. Окисление осуществляется кислородом воздуха при 120—130 °С до накопления в оксидате 15% (масс.) карбоновых кислот. В дальнейшем оксидат для удаления катализаторного шлама смешивается в аппарате 3 с содержащей низкомолекулярные кислоты реакционной водой, поступающей

из дефлгематора 2. Оксидат из отстойника 4 вместе с частью реакционной воды направляется в омылитель 5, где при температуре 90 °С омыляется 20%-ным раствором едкого натра в течение 2 ч. Полученная эмульсия разделяется в отстойнике 6 на нейтральные продукты (в основном углеводороды) и водный раствор продуктов омыления. Нейтральные продукты возвращаются на доокисление. Нижний слой — водный раствор ватриевых солей карбоновых кислот, кетонов и спиртов — из отстойника подается в емкость для готовой продукции.

Отработанный газ, содержащий летучие продукты окисления, из реактора поступает в дефлгематор 2, где эти продукты частично конденсируются, а затем направляется в контактную печь для дожигания. Дожиг осуществляется при 300 °С на отработанном алюмо-платиновом катализаторе с объемной скоростью подачи газа 10 000 ч⁻¹.

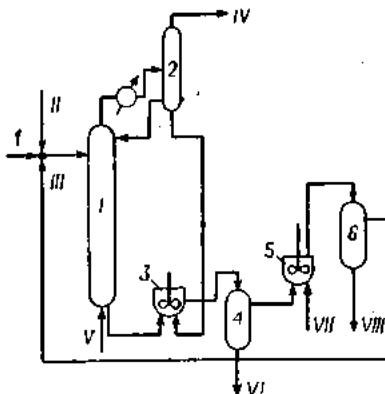


Рис. 6.4. Схема производства синтетической полифункциональной добавки (СПД) к строительным растворам и бетонам:

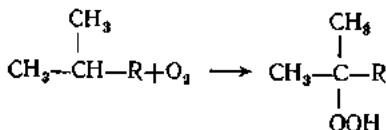
I — реактор; 2 — дефлгематор; 3 — смеситель; 4, 6 — отстойники; 5 — омылители; I — свежее сырье; II — катализатор; III — нейтральный оксидат; IV — отработанный газ; V — воздух; VI — водный раствор кислот С₁—С₄; VII — щелочь; VIII — СПД.

Небольшое количество сточных вод подается на биочистку.

Процесс может осуществляться как периодически, так и непрерывно. Основные расходные показатели в расчете на 1 т сухого вещества СПД: керосин — 0,877 т; едкий натр (сухой) — 0,203 т; катализатор окисления — 0,004 кг; катализатор дожигания летучих продуктов окисления — 0,025 кг.

В зависимости от фракционного состава сырья выход СПД (сухого вещества) колеблется от 1,3 до 1,45 т на 1 т керосина. Процесс получения СПД реализован в СССР.

Получение гидроперекисей *трет*-бутила и *трет*-амила. Изобутан и изопентан, молекулы которых содержат активный протон при третичном атоме углерода, сравнительно легко окисляются кислородом воздуха с образованием гидроперекисей:



где R — метил или этил.

Оба углеводорода окисляются при температуре 100—140 °С под давлением в присутствии небольших количеств катализитических добавок (окись магния, соли металлов переменной валентности и др.) со степенью превращения до 25%.

Гидроперекись *трет*-бутила имеет самостоятельное значение в качестве инициатора свободно-радикальной полимеризации при получении СК и волокон, в связи с чем производится в промышленном масштабе. В последние годы за рубежом (фирмы Halcon, Shell и др.) и в СССР (НИИМСК) ведутся работы по применению гидроперекисей *трет*-бутила и *трет*-амила в качестве агентов для эпоксидирования изоамиленов с целью их дальнейшего превращения в изопрен. Однако эти работы пока не доведены до стадии промышленной реализации.

Цыковский В. К. Окисление петролатума и парафина. Л., Гостехиздат, 1948. 116 с.

154 с.

Азарев Б. С. Производство синтетических жирных кислот. М., Пищепромиздат, 1954. 142 с.

Цыковский В. К. Синтез высших жирных кислот и спиртов окислением жирных парафинов. Л., Госхимиздат, 1960. 142 с.

Цыковский В. К. и др. ЖПХ, 1972, т. 45, вып. 2, с. 365—370.

Проблемы производства и применения поликомолекулярных кислот в СССР и за рубежом.

Обзор. Сер. «Нефтехимия». М., ЦНИИЭНЕФТЕХИМ, 1968. 27 с.

Ситник М. Процессы окисления углеводородного сырья. Пер. с англ. Под ред. С. Ф. Гудкова. М., «Химия», 1970. 300 с.

Окисление ароматических углеводородов

Получение фенола окислением толуола. Процесс, разработанный фирмой Dow Chemical, включает несколько стадий. На первой стадии толуол окисляется в бензойную кислоту кислородом воздуха в присутствии небольшого количества нафтената двухвалентного кобальта. На второй стадии бензойная кислота под действием кислорода воздуха в присутствии бензоатов меди и магния превращается в бензольсалициловую кислоту и далее в фенилбензоат. Последний гидролизуется водяным паром с получением фенола и бензойной кислоты, возвращаемой в процесс.

Технологическая схема процесса представлена на рис. 6.5. Свежий толуол в смеси с катализатором поступает в барботажный реактор 1, в котором окисляется кислородом воздуха при температуре 150 °C и давлении 0,24 МПа до накопления в оксигидрате 40% (масс.) бензойной кислоты. Газообразные продукты окисления из реактора 1 (а также из отпарной колонны 3) после охлаждения поступают в газосепаратор-водоотделитель 2, в котором происходит отделение толуола, возвращаемого в реактор, от реакционной воды и воздуха. Оксигидрат с низа реактора поступает в отпарную колонну 3, где происходит отделение непрореагированного толуола от бензойной кислоты, собирающейся в емкости 4. Кубовый остаток, содержащий часть бензойной кислоты, направляется в реактор для ее извлечения (на рисунке не показано). Расплавленная бензойная кислота из емкости 4 смешивается с катализатором и подается в реактор 5, где под воздействием воздуха и водяного пара при температуре 220 °C происходит комплекс превращений, завершающийся в течение нескольких минут. Пары образующихся бензойной кислоты и фенола направляются на ректификацию. Бензойная кислота выводится из куба колонны 9 и возвращается в процесс. Выделение фенола осуществляется на колонне 10.

Жидкие продукты, выходящие с низа реактора 5, поступают в экстрактор 6 для извлечения бензойной кислоты водой. Экстрагат, пройдя испаритель 7 и сепаратор 8, разделяется на бензойную кислоту и водяной пар. Из нижней части экстрактора 6 выводятся образовавшиеся в процессе окисления смолистые соединения.

Общий выход фенола в расчете на толуол не превышает 74%, селективность превращения толуола в бензойную кислоту — 86—90%. Метод интересен тем, что основывается на применении малодефицитного сырья.

Получение фталевого ангидрида из *o*-ксилола. Фирмой Progil (Франция) разработан процесс производства фталевого ангидрида жидкофазным окислением *o*-ксилола.

Окисление *o*-ксилола проводится кислородом воздуха в каскаде реакторов в присутствии органической кислоты и соли тяжелого металла, например ацетата кобальта.

Фталевый ангидрид извлекается из реакционной смеси, а промежуточные продукты возвращаются в реактор. Этот процесс позволяет получать фталевый ангидрид высокой степени чистоты.

Расход *o*-ксилола на 1 т продукта составляет 0,8 т. Процесс предъявляет повышенные требования к антикоррозионным свойствам материалов для аппаратов.

В настоящее время большое развитие получили процессы парофазного окисления ксиолов (см. стр. 216—217).

Получение терефталевой кислоты окислением *n*-ксилола. Терефталевая кислота является одним из важнейших мономеров для синтеза полиэфирных волокон и пленок типа полизтилентерефталата.

В настоящее время окисление *n*-ксилола молекулярным кислородом является основным способом получения терефталевой кислоты.

В обычных условиях реакция останавливается на стадии образования *o*-толуиловой кислоты. Применение катализаторов, обладающих мощным инцидирующими воздействием, например кобальт-бронзовых, существенно увеличивает вероятность образования терефталевой кислоты.

Описаны два варианта процесса окисления *l*-кислола. Первый из них основан на совместном окислении *l*-кислола и метилового эфира *l*-толуиловой кислоты. В этом процессе конечным продуктом является диметилтерефталат. Выход диметилтерефталата не превышает 80% в расчете на израсходованный *l*-кислол.

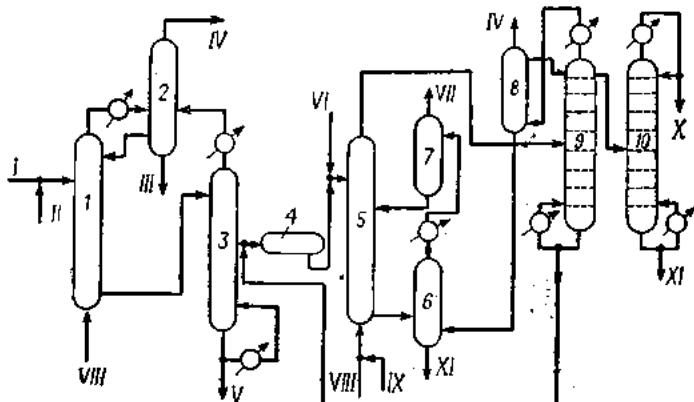


Рис. 6.5. Схема получения фенола из толуола по методу фирмы Dow Chemical:

1 — реактор для окисления толуола; 2 — газосепаратор-водоотделитель; 3 — отпарная колонна; 4 — емкость для бензойной кислоты; 5 — реактор для окисления бензойной кислоты; 6 — экстрактор; 7, 8 — сепараторы; 9, 10 — ректификационные колонны; I — толуол; II — катализатор окисления толуола; III — реакционная вода из биочистки; IV — газы в контактную печь для дожигания; V — кубовый остаток на извлечение бензойной кислоты; VI — катализаторы окисления бензойной кислоты; VII — водяной пар на очистку; VIII — воздух; IX — водяной пар; X — товарный фенол; XI — смолястые вещества.

Более совершенным является процесс одностадийного окисления *л*-ксилола молекулярным кислородом, разработанный фирмами Teijin, Mid-Century и др. Окисление *л*-ксилола осуществляется в растворе уксусной кислоты в присутствии ацетата кобальта (катализатора) и бромида натрия (промотора, ускоряющего рождение цепи). Вместо бромида натрия могут применяться ацетальдегид или метилэтилкетон, выполняющие ту же функцию.

Технологическая схема процесса одностадийного превращения *п*-ксилола в терефталевую кислоту независимо от типов применяемых катализатора и промотора представлена на рис. 6.6. Сырец, уксусная кислота и катализатор с промотором поступают в реактор 1. С верха реактора отработанный воздух, пары ксилола и уксусной кислоты через холодильник направляются в газосепаратор 2. Сконденсировавшиеся в газосепараторе *п*-ксилол и уксусная кислота смешиваются с оксидатом, выходящим с низа реактора, и поступают в центрифугу 3 на разделение. В центрифуге происходит отделение кристаллов терефталевой кислоты от маточного раствора, содержащего *п*-ксилол, разбавленную уксусную кислоту и катализатор. Терефталевая кислота на центрифуге промывается дополнительно регенерированной уксусной кислотой, поступающей из узла кристаллизации (аппараты 6 и 3). Промытая терефталевая кислота смешивается в аппарате 4 с регенерированной уксусной кислотой и направляется в печь 5. В печи происходит растворение содержащихся в терефталевой кислоте примесей, переходящих в раствор уксусной кислоты. Выходящая из печи смесь после охлаждения разделяется на второй центрифуге 3 и поступает на перекристаллизацию. Маточный раствор с обеих центрифуг подается в отпарную колонну 6.

в которой происходит отделение уксусной кислоты от катализатора и смолистых примесей. Последние поступают на установку 10 для регенерации катализатора.

Пары воды и уксусной кислоты, выходящие из колонны 8, разделяются в колонне 9. Уксусная кислота направляется в кристаллизатор 6, где происходит дополнительная перекристаллизация терефталевой кислоты. Из кристаллизатора после охлаждения смесь поступает на разделение в третью по счету центрифугу 3. Выделенная терефталевая кислота с чистотой 99% после сушильного барабана 7 подается на рафинацию (на рисунке не показано).

Единственным отходом производства в этом процессе являются смолистые вещества, направляемые на сжигание.

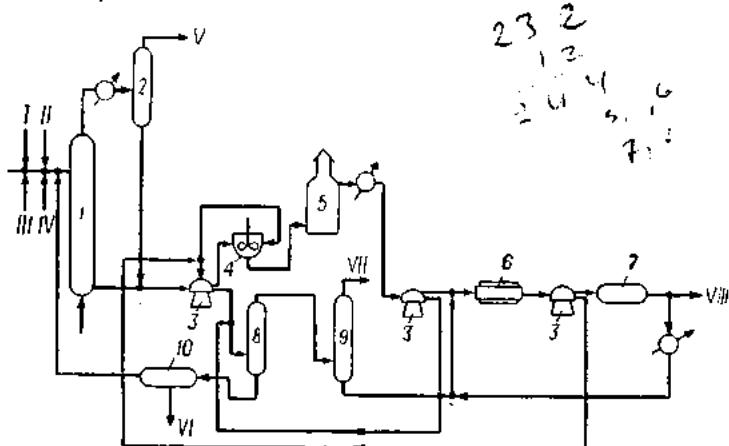


Рис. 6.6. Схема производства терефталевой кислоты одностадийным катализитическим окислением *p*-ксилола:

I — реактор; 2 — газосепаратор; 3 — центрифуги; 4 — смеситель; 5 — печь; 6 — кристаллизатор; 7 — сушильный барабан; 8 — отпарная колонна; 9 — ректификационная колонна; 10 — установка для регенерации катализатора;
I — *p*-ксилол; II — уксусная кислота; III — катализатор; IV — промотор; V — отработанный газ; VI — смола на сжигание; VII — вода; VIII — терефталевая кислота.

Совместное получение фенола и ацетона окислением изопропилбензола. Широко распространенный в настоящее время во многих странах метод получения фенола и ацетона окислением изопропилбензола (кумала) был разработан в 1940 гг. в СССР. Этот метод характеризуется сравнительно простой технологией и высокой рентабельностью.

На первой стадии изопропилбензол окисляется кислородом воздуха с получением гидроперекиси. Процесс проводится в отсутствие катализаторов, а для инициирования реакции окисления к сырью добавляется небольшое количество гидроперекиси. На второй стадии гидроперекись разлагается в присутствии сильной кислоты с образованием фенола и ацетона, а также некоторого количества муравьиной кислоты, *α*-метилстирола и смелообразных продуктов.

Исходное сырье, возвратный изопропилбензол и гидроперекись изопропилбензола [в количестве 6% (масс.) на шихту] смешиваются в емкости 1 и подаются в барботажный тарельчатый реактор 2 (рис. 6.7). Окисление осуществляется кислородом воздуха в переменном температурном режиме (120 °C в верхней и 110 °C в нижней частях реактора) до накопления в оксиде 20—22% (масс.) гидроперекиси изопропилбензола сверх введенной. Охлажденный оксидат поступает в ректификационную вакуумную колонну 4, в которой происходит отгонка изопропилбензола, не вступившего в реакцию. Из куба колонны выводится техническая гидроперекись с концентрацией 93% (масс.). Пары изопропилбензола с верха колонны 4 и отработанный газ из реактора 2 после конденсации поступают в сепаратор 3. В сепараторе изопропилбензол отделяется от азотно-кислородной смеси [содержание кислорода 4% (об.)] и промывается 10%-ным водным

раствором соды для удаления содержащейся в нем муравьиной кислоты. Формиат натрия направляется на переработку, а изопропилбензол возвращается в емкость I.

Концентрат гидроперекиси из куба колонны 4 поступает в реактор разложения гидроперекиси 5. Разложение осуществляется серной кислотой в 50%-ном растворе ацетона при температуре 50 °С. Продукты разложения проходят через нейтрализатор 6, заполненный аммонием АН-1, и направляются в ректификационную колонну 7 для отделения ацетона-сырца. Окончательная ректификация ацетона завершается в колонне 8. При этом из куба выделяется α-метилстирольная фракция. Фенол-сырец подвергается предварительной ректификации в колонне 9.

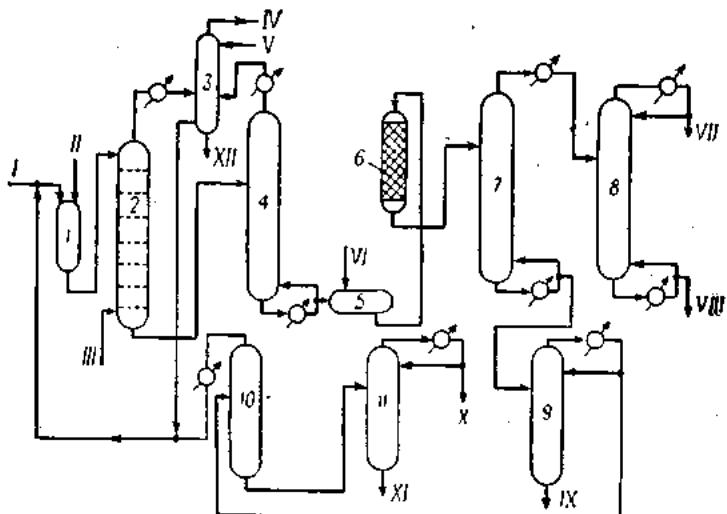


Рис. 6.7. Схема производства фенола и ацетона через гидроперекись изопропилбензола:

1 — ёмкость; 2 — реактор окисления; 3 — сепаратор; 4, 7—II — ректификационные колонны; 5 — реактор разложения гидроперекиси; 6 — нейтрализатор; I — изопропиленбензол; II — гидроперекись изопропиленбензола (концентрат); III — воздух; IV — отработанный газ; V — раствор соды; VI — серная кислота; VII — ацетон; VIII — α -метилстирольная фракция; IX, XI — фенольная смола; X — фенол; XII — водный раствор натриевых солей муравьиной кислоты.

с частичным извлечением содержащихся в нем смол. Далее в колонне 10 в качестве погона отбираются остатки непрореагированного изопропилбензола. Окончательная рафинация фенола осуществляется в колонне 11. Фенольная смола и α-метилстирольная фракция направляются на переработку.

Для обеспечения высокого выхода целевых продуктов требуется сырье высокой степени чистоты. Общее содержание примесей в изопропилбензole не должно превышать 0,05%.

Бо ВНИИНЕФТЕХИМе разработан усовершенствованный метод катализитического окисления кумола в гидроперекись, позволяющий улучшить показатели производства фенола и ацетона. В качестве катализатора была применена нафтновая соль натрия, вводимая в шихту (не содержащую гидроперекиси) в количестве $5 \cdot 10^{-4}$ % (масс.). Условия процесса в этом случае не меняются.

Получение двухатомных фенолов окислением диалкилбензолов. Этот способ является аналогом производства обычного фенола кумольным методом. Основы метода производства резорцина и гидрохинона из дизопропилбензола были разработаны в конце 1940 гг. в СССР и за рубежом. В настоящее время существуют два метода окисления диалкилбензолов — некatalитический и каталитический.

При некатализитическом окислении диязопропилбензола кислородом воздуха наряду сmono- идигидроперекисью образуется довольно большое количество побочных продуктов. Технологическая схема процесса представлена на рис. 6.8 (получение резорцина окислением *m*-дизопропилбензола).

Диалкилbenзолы окисляются при 90 °C кислородом воздуха в реакторе 1 до накопления в оксиде 65% (масс.) гидроперекисей (в пересчете на моногидроперекись), в том числе 25% (масс.) дигидроперекиси. Затем оксидат последовательно в трех смесителях 2 обрабатывается при 40 °C 8%-ным водным раствором

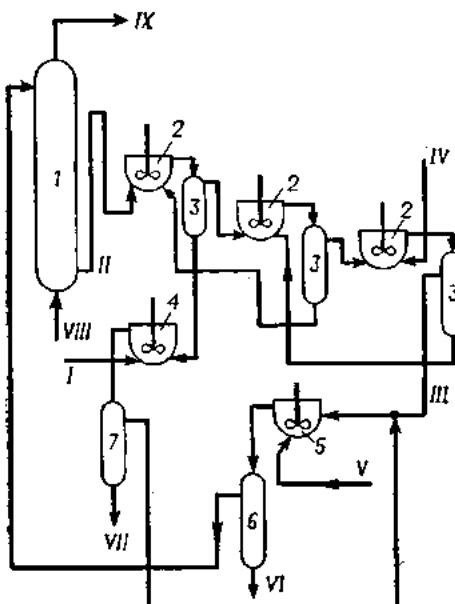


Рис. 6.8. Схема производства двухатомных фенолов некаталитическим окислением диалкилбензолов (фирма Distillers Co):

I — реактор окисления; *2* — смесители; *3*, *6*, *7* — отстойники; *4* — смеситель-экстрактор; *5* — нейтрализатор; *1* — свежее сырье; *11* — оксидат; *111* — нейтрализованный возвратный динозопропиленазол; *IV* — 8%-ный раствор едкого натра; *V* — 7%-ный раствор бикарбоната натрия; *VI* — раствор бикарбоната натрия; *VII* — раствор натриевой соли дигидроперекиси на переработку; *VIII* — воздух; *IX* — отработанный газ.

едкого натра для извлечения из него дигидроперекиси. После первой обработки водный раствор динатриевой соли дигидроперекиси смешивается в аппарате 4 со свежим сырьем для извлечения моногидроперекиси. Возвратный дикарбонат натрия, содержащий некоторое количество алкилароматических кислот, нейтрализуется 7%-ным водным раствором бикарбоната натрия в нейтрализаторе 5 и после этого возвращается в реактор на доокисление. Водный раствор натриевой соли дигидроперекиси из отстойника 7 направляется на углекислотное разложение. В дальнейшем выделявшаяся в свободном состоянии дигидроперекись растворяется в ацетоне и поступает на сернокислотное разложение (на рисунке не показано).

Процесс обладает рядом существенных недостатков, к числу которых следует отнести необходимость его прерывания из-за накапливания в оксиде побочных продуктов реакции. Кроме того, для осуществления процесса необходимо затратить до 1,5 т сухого каустика на 1 т дигидроперекиси. Выход двухатомных фенолов из-за большого количества побочных продуктов не превышает 70% от теоретически возможного.

Метод катализитического окисления диалкилбензолов разработан фирмой Goodyear-Rubber. Этой фирмой освоено производство гидрохинона (1,4-дикси-бензола) через дигидроперекись *o*-дизопропилбензола на установке мощностью 3000 т/год.

Свежее сырье с добавкой едкого натра смешивается с возвратным и-диизопропилбензолом, содержащим молиогидроперекись и следы дигидроперекиси, и поступает на окисление в реактор I (рис. 6.9). Туда же подается кислород или воздух. Процесс осуществляется при температуре 70–80 °С. Оксидят, содержа-

щий сумму гидроперекисей (в которой преобладает дигидроперекись), из реактора поступает в кристаллизатор 2, в котором при смешивании с бензолом происходит кристаллизация дигидроперекиси. Последняя почти полностью отделяется от раствора на вакуум-фильтре 3. Маточный раствор из фильтра поступает в отпарную колонну 4, в которой отгоняется бензол, возвращаемый в кристаллизатор. Из куба колонны выводится непрореагировавший *n*-дизопропилбензол, содержащий моногидроперекись и следы дигидроперекиси. *n*-Дизопропилбензол возвращается в реактор на доокисление. Удаленная с вакуум-фильтра дигидроперекись растворяется в ацетоне и направляется на сернокислотное разложение.

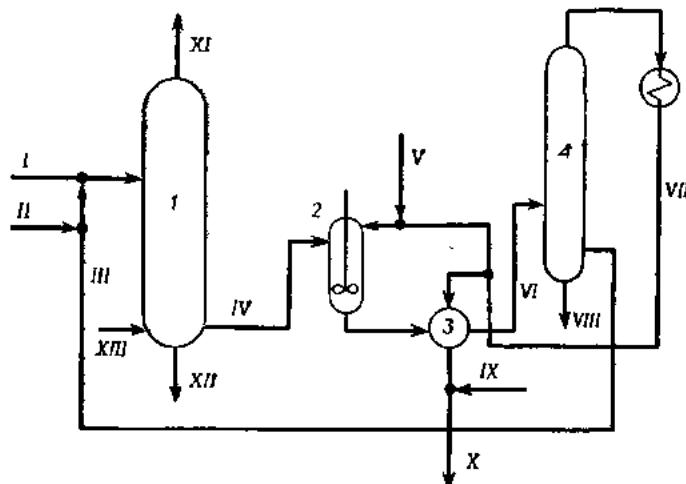


Рис. 6.9. Схема производства дигидроперекиси *n*-дизопропилбензолом катализитическим окислением диалкилбензолов (фирма Goodyear Tire and Rubber Co):

I — реактор; 2 — кристаллизатор; 3 — вакуум-фильтр; 4 — отпарная колонна;
I — свежее сырье; II — раствор едкого натра; III — возвратный диалкилбензол и моногидроперекись; IV — оксидант; V — бензол; VI — маточный раствор; VII — регенерированный бензол; VIII — примеси; IX — ацетон; X — дигидроперекись; XI — отработанный газ; XII — вода; XIII — воздуху (или кислород).

с получением гидрохинона и ацетона. Выход дигидроперекиси приближается к теоретически возможному. Чистота получаемого гидрохинона составляет 99% (масс.).

Кружалов Б. Г., Голованенко Б. И. Современное получение фенола и ацетона. М., Госхимиздат, 1963. 200 с.

Харлакович Т. Д., Чуркин Ю. Ф. Фенолы. М., «Химия», 1974. 378 с.

Пашкин Я. М. и др. Технология нефтехимического синтеза. Ч. I. М., «Химия», 1973. 444 с.

Цыковский В. К. и др. Хим. пром. 1976, № 7, с. 13—16.

Окисление нафтеновых углеводородов

Получение адипиновой кислоты окислением циклогексана. Окисление циклогексана является основным промышленным методом получения адипиновой кислоты — важнейшего сырья для получения синтетических волокон типа пайлон. Оно может осуществляться как в одну, так и в две стадии.

В настоящее время основное количество адипиновой кислоты получается по двухстадийному методу, разработанному в СССР ГИАПом, а за рубежом — фирмами Du Pont, BASF и др. На первой стадии циклогексан окисляется кислородом воздуха в присутствии катализатора (соли двухвалентного кобальта, марганца) с получением смеси циклогексанола и циклогексанона. На второй стадии

эти вещества окисляются азотной кислотой в присутствии катализаторов (ванадаты меди и аммония) в эдипиновую кислоту. В середине 1960 гг. фирмы ICI и Scientific Design осуществили первую стадию окисления в присутствии борной кислоты.

Технологическая схема двухстадийного процесса приведена на рис. 6.10.

Стадии окисления циклогексана, как и на подавляющем большинстве промышленных установок, использующих этот углеводород в качестве сырья, предшествует узел гидрирования бензола в циклогексан (см. гл. 1). Свежий циклогексан в смеси с возвратным катализатором (обычно нафтакетоном марганца)

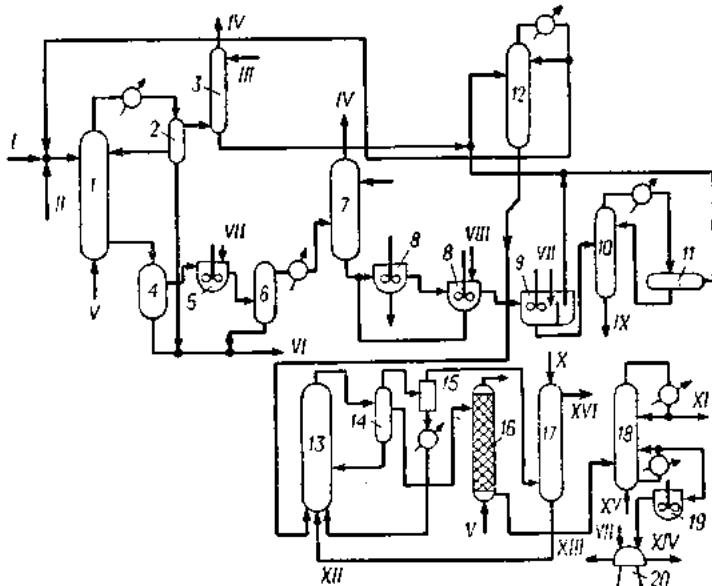


Рис. 6.10. Схема производства адипиновой кислоты двухстадийным окислением циклогексана:

I — реактор окисления циклогексана; *2* — сепаратор высокого давления; *3* — абсорбер; *4*, *6* — отстойники; *5* — экстрактор; *7* — сепаратор низкого давления; *8* — реакторы окисления; *9* — промыватель; *10*, *12* — ректификационные колонны; *11* — дефлектиор; *13* — реактор для окисления циклогексанола и циклогексанона; *14* — газосепаратор; *15* — циклон; *16* — отдувочная колонка; *17* — скруббер; *18* — вакуумная ректификационная колонна; *19* — кристаллизатор; *20* — центрифуга; *I* — катализатор окисления циклогексана; *II* — циклогексан; *III* — смесь циклогексанола и циклогексанона; *IV* — отработанный газ; *V* — воздух; *VI* — водный раствор кислых продуктов на выделение адипиновой кислоты; *VII* — вода; *VIII* — раствор щедрого матра; *IX* — вода какализации; *X* — азотная кислота; *XI* — монокарбоновые кислоты; *XII* — катализатор окисления циклогексанола и циклогексанона азотной кислотой; *XIII* — слабая азотная кислота на укрепление; *XIV* — адипиновая кислота на рафинацию; *XV* — водяной пар; *XVI* — окислы азота.

окисляется в реакторе 1 кислородом воздуха при давлении 2 МПа и температуре 140 °C. Реакционные газы с унесенным парами циклогексана после охлаждения поступают в сепаратор высокого давления 2, в котором происходит отделение циклогексана (возвращаемого в реактор) от реакционной воды и отработанного газа. Газ проходит абсорбер 3, орошаемый смесью циклогексанола и циклогексана для улавливания несконденсированного циклогексана, и затем после дросселирования выбрасывается в атмосферу. Оксидат из реактора 1 направляется в отстойник 4, в котором происходит его расслаивание. Верхний органический слой промывается в экстракторе 5 водой для отделения всех растворимых в ней кислых соединений. Кислая промывная вода после протождения отстойника 6 объединяется с водой из сепаратора 2 и отстойника 4 и направляется на выделение

адипиновой кислоты (на рисунке не показано). Промытый оксидат после охлаждения и дросселирования до 1,5 МПа поступает в сепаратор низкого давления 7 для отделения газов, выбрасываемых затем в атмосферу. Смесь циклогексана, спирта и кетона, загрязненная сложноэфирными соединениями, из сепаратора 7 подается в реакторы первой и второй ступени омыления 8, в которых эфирные соединения подвергаются омылению последовательно при 70 и 100 °C вначале отработанной щелочью, а затем свежим 20%-ным раствором щелочи. Нейтральный оксидат после промывки водой и отстаивания в аппарате 9 объединяется со смесью спирта и кетона, выходящего из абсорбера 3, и направляется в ректификационную колонну 12 для выделения возвратного циклогексана. Туда же поступает смесь циклогексана, кетона и спирта, отделенная от воды в колонне азеотропной ректификации 10. Циклогексан с верха колонны 12 возвращается в реактор 1 на окисление. Смесь спирта и кетона направляется в два последовательно расположенных реактора 13 (на рисунке показан один) для окисления азотной кислотой. Окисление в первом и втором реакторе осуществляется в присутствии небольших количеств ванадата аммония и меди 60%-ной азотной кислотой при температуре 70 и 100 °C соответственно.

Продукты реакции, пройдя газосепаратор 14, поступают в отдувочную колонну 16, в которой окислы выделяются в токе воздуха. Газообразные продукты из аппаратов 13—15 проходят через скруббер 17, орошающий 50%-ной азотной кислотой. Кислота, поглощая окислы азота, укрепляется до 60% и затем подается в реактор 13. Жидкие продукты реакции из отдувочной колонны 16 поступают на разделение в вакуумную колонну 18. В этой колонне при 70 °C и остаточном давлении 13,3 кПа (100 мм рт. ст.) в качестве погона отбираются монокарбоновые кислоты, образовавшиеся на стадии окисления спирта и кетона. Адипиновая кислота в растворе слабой азотной кислоты, пройдя через кристаллизатор 19, выделяется на центрифуге 20 и направляется на рафинацию. Маточный раствор из центрифуги поступает в отделение укрепления азотной кислоты (на рисунке не показано).

К недостаткам процесса следует отнести некоторую громоздкость технологии, довольно большое количество побочных продуктов, а также возможность загрязнения окружающей среды окислами азота.

Одностадийное окисление циклогексана в адипиновую кислоту по методу фирмы Asahi (Япония) осуществляется кислородом воздуха при низкой температуре в присутствии катализитических количеств ацетата или ацетилацетоната трехвалентного кобальта в растворе уксусной кислоты. В качестве промотора в зону окисления добавляется некоторое количество ацетальдегида. Процесс отличается от всех известных тем, что степень превращения циклогексана в этих условиях составляет 88% за проход.

Применение в качестве растворителя уксусной кислоты исключает гидролиз ацетилацетоната и связанное с ним образование менее активной двухвалентной формы кобальта.

Принципиальная схема процесса приведена на рис. 6.11. Окисление циклогексана (1) осуществляется в растворе уксусной кислоты, взятой в десятикратном избытке, при 90 °C. К смеси добавляется ацетилацетонат трехвалентного кобальта (в количестве 3,5 кг/м³) и ацетальдегид (до 2 кг/м³ в расчете на вводимое сырье). Продолжительность реакции измеряется долями секунды. Оксидат с высоким содержанием адипиновой кислоты поступает в отделение 2, в котором происходит регенерация уксусной кислоты и непрореагировавшего циклогексана. Там же осуществляется выделение образовавшейся в ходе реакции воды. При последующей переработке (3) от сырой адипиновой кислоты отделяются катализатор и побочные продукты реакции. Затем адипиновая кислота подвергается рафинации (4). Для производства 1 т адипиновой кислоты с чистотой 99,7% (масс.) расходуется 800 кг циклогексана. По сравнению с процессом получения адипиновой кислоты по двухстадийному методу с применением азотной кислоты на второй стадии, процесс фирмы Asahi технологически более прост и не связан с образованием труднореализуемых продуктов производства.

Получение фенола из циклогексана. Двухстадийный метод разработан Французским институтом нефти, а также фирмой Scientific Design. На первой стадии циклогексан подвергается окислению кислородом воздуха в присутствии борной кислоты при 175—180 °C с получением смеси циклогексанола и циклогексанона

(рис. 6.12). На второй стадии происходит каталитическое дегидрирование нафтено-вого кольца в ароматическое с одновременным гидрированием кетона в спирт, так что оба продукта окисления превращаются в фенол. Эта операция осуществляется на катализаторе типа платина на угле при температуре около 300 °C (см. гл. 2). Выделяющийся водород используется для гидрирования бензола.

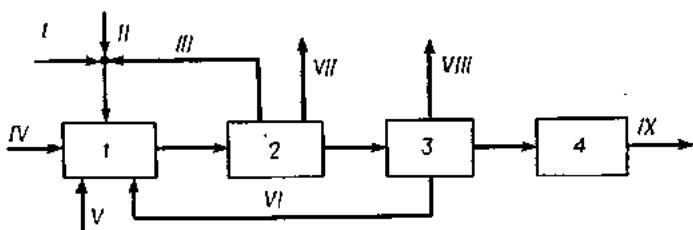


Рис. 6.11. Принципиальная схема производства адипиновой кислоты одностадийным окислением циклогексана по методу фирмы Asahi Chemical Industry Co:

1 — окисление циклогексана; 2 — регенерация уксусной кислоты в отделение циклогексана, не вступившего в реакцию; 3 — выделение побочных продуктов и регенерация катализатора; 4 — рафикация адипиновой кислоты;
 I — сырье; II — уксусная кислота; III — циклогексан с уксусной кислотой; IV — промотор; V — катализатор; VI — регенерированный катализатор; VII — вода; VIII — побочные продукты реакции; IX — адипиновая кислота.

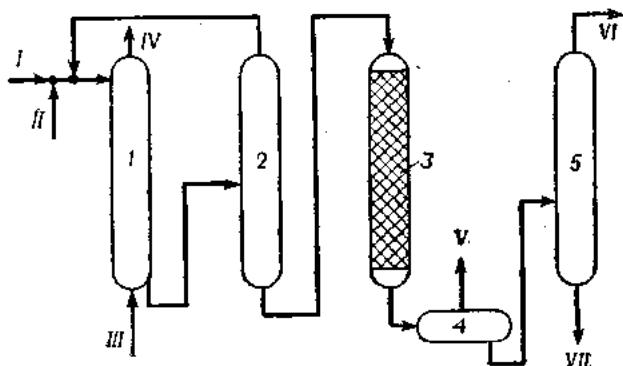


Рис. 6.12. Схема процесса получения фенола окислением циклогексана:

1 — реактор окисления; 2 — узел выделения возвратного циклогексана; 3 — реактор дегидрирования; 4 — газосепаратор; 5 — узел выделения фенола;
 I — циклогексан; II — катализатор; III — воздух; IV — отработанный газ; V — водород; VI — фенол; VII — смола.

Продукты дегидрирования поступают в узел ректификации (на рисунке изображена одна колонна 5). Селективность образования фенола по описанному методу превышает 80%. Побочными продуктами являются смолоподобные вещества, направляемые на сжигание.

Получение 1,10-декандикарбоновой кислоты окислением циклододекана. 1,10-Декандикарбоновая кислота (ДДК) — ценнейшее сырье для получения полимерных волокон и смазок. Основным видом сырья для синтеза ДДК является циклический тример дивинила — циклододекатриен $C_{12}H_{16}$, предварительно подвергаемый гидрированию. По одному из технических методов получения ДДК циклододекатриен гидрируется до циклододекена $C_{12}H_{20}$, который затем окисляется озоном. По другому методу циклический тример полностью гидрируется в циклододекан $C_{12}H_{24}$ (см. гл. 1). По технологии, разработанной фирмами Du Pont и Hüls, а в ССР — ГИАПом, циклододекан окисляется кислородом воздуха при 175 °C в присутствии металлов переменной валентности либо борной

кислоты или ее эфиров. В ходе окисления образуется смесь циклододеканола и циклододеканона. При степени превращения циклододекана 33% в присутствии борной кислоты совместный выход обоих веществ составляет 82% от теоретически возможного. На последующей стадии смесь спирта и кетона окисляется концентрированной азотной кислотой с получением ДДК.

Выход ДДК в расчете на превращенный циклододекан составляет около 60% от теоретически возможного. Для получения продукта высокой степени чистоты необходимо применять специальные методы очистки (многократная кристаллизация и т. п.).

Производство циклогексана и единичной кислоты окислением циклогексана. Под ред. М. С. Фурмана и др. М., «Химия», 1967, с. 240.
Щетинская О. С. и др. Хим. пром., 1976, № 6, с. 6—13.
Asinger F. Die Petrochemische Industrie. Bd. 1. Berlin, 1971, 493 S.

Окисление олефинов

Получение 1,10-декандикарбоновой кислоты озонолизом циклододекана. Метод получения ДДК озонолизом циклододекана разрабатывается главным образом в СССР. По технологии ВНИИНЕФТЕХИМа, включающей стадию селективного гидрирования циклододекатриена в циклододекен (см. гл. 1), озонолиз ведется с применением озонированного воздуха, содержащего до 1—1,5% (об.) O_3 , в растворе уксусной кислоты при 20—25 °C. Продуктом озонолиза является 12-ацетокси-12-гидропероксидодеканаль.

На следующей стадии при температуре около 50 °C происходит доокисление карбонильной группы в молекуле продукта озонолиза в карбоксильную. Окисление проводится надкусной кислотой, которую получают предварительно в отдельном аппарате действием перекиси водорода на уксусную кислоту.

Продукт доокисления подвергается термическому разложению при температуре 100—110 °C с образованием ДДК и уксусной кислоты.

Выход ДДК в расчете на превращенный циклододекен составляет 70—75% от теоретически возможного. Продукт характеризуется высокой степенью чистоты (не ниже 99,6%).

Основными побочными продуктами процесса являются дикарбоновые кислоты с меньшей молекулярной массой, монокарбоновые кислоты и продукты конденсации альдегидов.

По методу, предложенному НИИССом, окисление продуктов озонолиза осуществляется кислородом воздуха в присутствии микроколичеств солей меди как катализатора. Этот прием позволяет отказаться от применения перекиси водорода и существенно упростить технологию процесса.

Получение ацетальдегида из этилена. Олефины, которые имеют водород у двойной связи, восстанавливаются в водных растворах соли двухвалентного палладия до металла, сами превращаются в карбонильные соединения. Если в системе одновременно с палладием находится окислитель, способный переводить $Pd^{0} \rightarrow Pd^{2+}$ и таким образом поддерживать палладий в двухвалентном состоянии, то синтез карбонильных соединений становится каталитическим. Необходимо, чтобы выбранный окислитель мог быть легко регенерирован, например кислородом воздуха, в исходное состояние. Одной из наиболее распространенных каталитических композиций такого рода является система на базе $PdCl_2$, $CuCl_2$ в солянокислой среде.

Следовательно, процесс окисления включает две стадии: собственно синтез карбонильного соединения и регенерацию каталитической композиции до исходного состояния с помощью воздуха. В случае окисления этилена образуется ацетальдегид или винилацетат, использование его гомологов приводит к образованию соответствующих кетонов.

К настоящему времени синтез ацетальдегида рассматриваемым методом доведен почти до предельных возможностей и широко внедрился в производственную практику во многих странах мира.

Первоначально большее распространение получил вариант технологии с разделением узлов синтеза и регенерации (рис. 6.13). В этом случае продукты не контактируют с кислородом, что обеспечивает безопасную эксплуатацию установок и.

Катализаторный раствор и этилен под давлением 1—1,5 МПа поступают в реактор I. Соотношение этилен/катализаторный раствор подбирается таким, чтобы олефин практически полностью окислялся в ацетальдегид. Синтез ведется при температуре 90—120 °С. Из реактора реакционная масса при дросселировании подается в отпарную колонну 3, работающую при атмосферном давлении. За счет дросселирования ацетальдегид и оставшийся этилен удаляются из раствора, и ацетальдегид далее поступает в узел разделения (конденсация, скрубберная отмыка) для получения товарного продукта. Отработанный раствор подается в реактор окисления 2, где контактирует с воздухом или кислородом, и после завершения регенерации поступает на стадию синтеза.

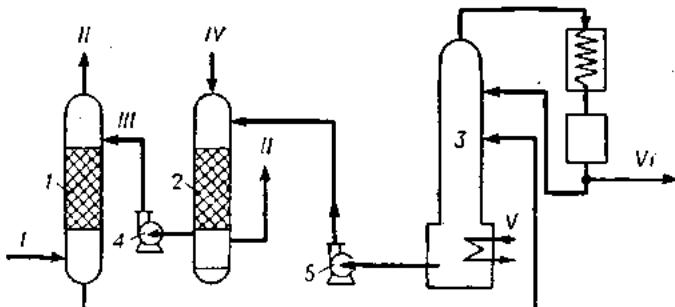


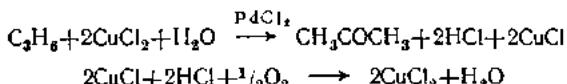
Рис. 6.13. Схема процесса окисления этилена в ацетальдегид двухстадийным методом:

I — реактор синтеза ацетальдегида; 2 — реактор регенерации катализатора; 3 — отпарная колонна; 4 — насосы;
I — этилен; II — отходящий газ; III — катализатор; IV — воздух; V — водяной пар;
VI — ацетальдегид с примесями в блок ректификации.

В процессе получения ацетальдегида образуются хлорпроизводные, что требует тщательной очистки товарного продукта и приводит к увеличению расхода соляной кислоты. Имеются сообщения, что высокотемпературная обработка раствора приводит к выгоранию углерода и регенерации соляной кислоты. Процесс синтеза карбонильных соединений с использованием рассматриваемой катализитической системы требует аппаратуры из специальных материалов, стойких к воздействию солянокислой среды.

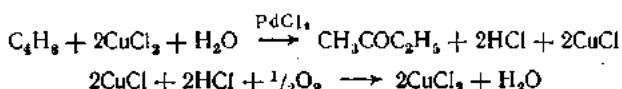
При совмещении стадий синтеза и регенерации, что явилось существенным достижением в производстве ацетальдегида из этилена, олефин и кислород появляются в один реактор. При этом обеспечивается более высокий съем ацетальдегида с 1 м³ реакторного объема в 1 ч, но требуется применение сравнительно сложной и надежной автоматики, особенно в дозировании этилена и кислорода.

Получение ацетона из пропилена. Фирма Wacker-Hoechst (ФРГ) разработала метод синтеза ацетона из пропилена. В его основе лежит реакция:



Процесс может осуществляться при температуре 50—120 °С и давлении 9,8 МПа. Выход ацетона в этих условиях составит 99%. Схема процесса аналогична изображенной на рис. 6.13.

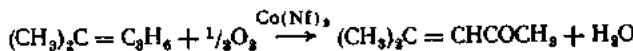
Получение метилэтилкетона из бутенов и метилизобутенкетона из гексенов. Промышленный процесс производства метилэтилкетона (МЭК) из бутенов разработала фирма Hoechst-Uhde (ФРГ). Он осуществляется по реакциям:



Процесс проводится при 100 °C и давлении до 4,5 МПа. По данным фирмы, выход метилэтилкетона составляет около 80% в расчете на израсходованные бутены.

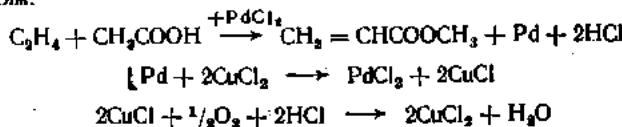
Общим недостатком рассмотренных вариантов синтеза карбонильных соединений из олефинов с использованием каталитической системы $\text{CuCl}_2 + \text{PdCl}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ является то, что при окислении гомологов этилена существенно снижается селективность за счет увеличения выхода галогенсодержащих соединений.

Получение метилизобутилкетона окислением смеси метилпентенов разработано фирмой British Petroleum. Процесс осуществляется при 45—75 °C и давлении 4,5 МПа в присутствии нафтената кобальта (0,2 кг/м³) в качестве катализатора. Окисление ведется кислородом воздуха по реакции:



Образовавшийся метилизобутилкетон подвергается гидрированию в присутствии катализатора. Выход метилизобутилкетона в расчете на израсходованное сырье составляет не менее 90%.

Получение винилацетата из этилена. Наибольшую известность приобрел процесс, разработанный фирмой Wacker-Hoechst. Этилен, взаимодействуя с уксусной кислотой в присутствии палладиевого комплекса, образует винилацетат по реакциям:



В качестве побочных продуктов образуются этилдацетат и ацетальдегид. Кроме того, некоторая часть этилена окисляется до двуокиси углерода.

Технологическая схема процесса приведена на рис. 6.14. В реактор 1 по- дают катализаторный раствор, уксусную кислоту, этилен, кислород и циркуляционный газ [концентрация кислорода в исходном газе около 5,5% (об.)]. Реакция осуществляется при 130 °C и давлении 3 МПа. Выходящая из реактора смесь непрореагировавшего этилена, кислорода, продуктов реакции и уксусной кислоты после охлаждения в холодильнике 3 и дросселирования поступает в газосепаратор 4. Нескondенсировавшиеся газы после поглощения двуокиси углерода раствором соды в скруббере 5 (с последующей десорбцией CO_2 в отпарной колонне 6) возвращаются в реактор 1. Для удаления инертных компонентов часть газа периодически выводится из системы. Конденсат из газосепаратора 4 поступает в колонну 7, в которой отгоняются продукты реакции, включая образовавшуюся воду. Из куба этой колонны отбирается непрореагировавшая уксусная кислота, которая затем возвращается в реактор. В колонне 8 отгоняются низкокипящие компоненты, которые для выделения ацетальдегида поступают в абсорбер 12. Поглощенный водой ацетальдегид выделяется из водного раствора ректификацией в колонне 13. Отбираемый из куба колонны 8 продукт, состоящий из винилацетата, воды и высококипящих компонентов, разделяется в отстойнике 9 на два слоя. Водный слой после извлечения следов винилацетата направляют в канализацию. Органический слой из отстойника 9 направляют для удаления воды в колонну 10, из которой смесь продуктов поступает в ректификационную колонну 11, где отгоняется чистый винилацетат. Из куба колонны 11 выводятся высококипящие примеси. Пары воды с примесью винилацетата из верхней части колонны 10 возвращаются в колонну 8.

В результате многократной циркуляции в катализаторе накапливается некоторое количество взвешенных примесей, состоящих в основном из оксалатов меди, удаление которых осуществляется в регенераторе 2.

Выход винилацетата составляет примерно 90% от теоретически возможного.

Окисление этилена и пропилена в гликоли. В Японии разработан двухстадийный процесс получения этиленгликоля (или пропиленгликоля) из этилена (или пропилена). Первая стадия — окисление олефина кислородом воздуха в растворе

уксусной кислоты с образованием моноацетата гликоля (выход 95%). Катализаторами служат соединения палладия, а также HNO_3 , HNO_2 или их соли. На второй стадии моноацетат гликоля подвергают гидролизу при 90—100 °C. Регенерированную уксусную кислоту возвращают на первую стадию.

Фирмой Halcon (США) разработаны аналогичные процессы получения этилгликоля, отличающиеся использованием в качестве катализаторов TeO_2 и соединений брома или MnOCCCH_3 и иодидов. Выход этиленгликоля достигает 95% при степени превращения 60% за проход.

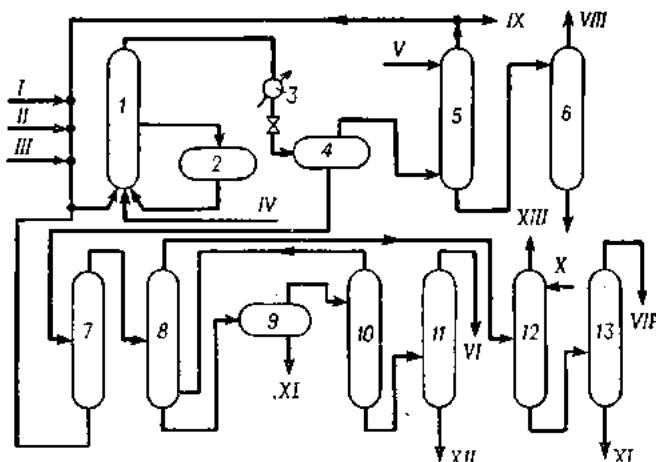


Рис. 6.14. Схема производства винилацетата окислением этилена в присутствии растворимого катализатора:

I — реагент; 2 — регенератор; 3 — холодильник; 4 — газосепаратор; 5 — скруббер; 6 — отпарная колонка; 7, 8, 10, 11, 13 — ректификационные колонны; 9 — отстойник; 12 — абсорбер; I — кислород; II — этилен; III — уксусная кислота; IV — раствор катализатора; V — раствор соде; VI — винилацетат; VII — ацетальдегид; VIII — CO_2 ; IX — сброс газа; X — свежая вода; XI — отработанная вода; XII — высококипящие примеси; XIII — низкокипящие продукты.

Японской фирмой Teijin разработан одностадийный процесс получения этиленгликоля пропусканием этилена и кислорода через 0.6 н. раствор HCl , содержащий $\text{Ti}(\text{OH})_3$ и соли Fe^{3+} или Cu^{2+} . Параметры процесса: температура — 160 °C, давление — 7 МПа. Селективность процесса — около 89%.

Данные процессы более экономичны по сравнению с получением этиленгликоля из окиси этилена, так как селективность эпоксидирования этилена в настоящее время не превышает 70%.

Получение окиси пропилена эпоксидированием пропилена гидроперекисями углеводородов. В настоящее время развитие производства окиси пропиленашло в основном по этому пути (впервые реализован в промышленности фирмой Halcon), при котором образуется окись олефина и спирт.

Важной чертой процесса является то, что образующийся спирт может быть либо подвергнут восстановлению до исходного углеводорода и возвращен на стадию синтеза гидроперекиси, либо дегидратирован в соответствующий олефин.

В промышленном масштабе в настоящее время используется два варианта процесса, базирующиеся на изобутане и этилбензоле:

	Сырье	Продукты эпоксидирования	Конечный продукт
I	{ Пропилен Изобутан (гидроперекись трет-бутила)	→ окись пропилена → триметилкарбинол	→ изобутилен

Сырье	Продукты эпоксидирования	Конечный продукт
II	Пропилен Этилбензол (гидроперекись этилбензола)	окись пропилена метилфенилкарбинол
		стирол

Помимо двух указанных вариантов окись пропилена по методу эпоксидирования гидроперекисями можно получить совместно с другими продуктами: α -метилстиролом, изоамиленами и т. д. Однако эти варианты по различным причинам не получают пока развития.

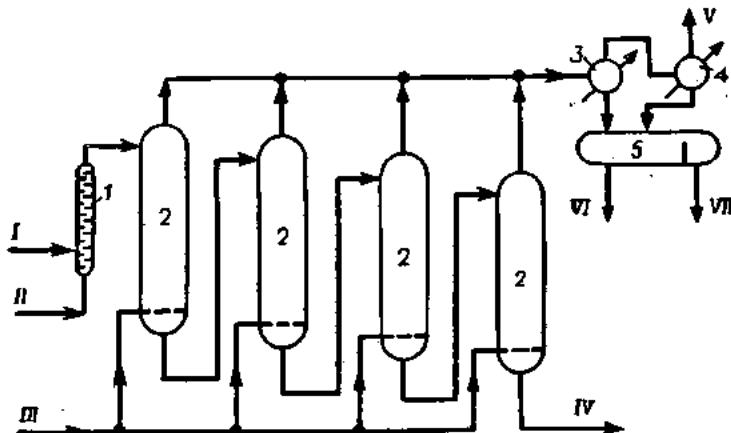


Рис. 6.15. Схема процесса совместного получения окиси пропилена и стирола (стадия образования гидроперекиси этилбензола):

I — диафрагменный смеситель; 2 — реакторы; 3, 4 — конденсаторы; 5 — отстойник; I — едкий натр; II, VII — этилбензол; III — воздух; IV — оксидат; V — отходящие газы; VI — вода.

В стирольном варианте процесса большое значение имеет улучшение показателей первой его стадии, т. е. окисления этилбензола в гидроперекись.

ВНИИНЕФТЕХИМом впервые было показано, что применение катализитических количеств нафтената натрия (и других металлов постоянной валентности) обеспечивает возможность повышения скорости и селективности реакции окисления этилбензола кислородом воздуха. Этот факт учтен при разработке (ВНИИОЛЕФИН) процесса получения стирола и окиси пропилена (рис. 6.15). Реакция осуществляется при 140—155 °C в каскаде барботажных реакторов. Для приготовления катализатора применяется в микротональных реакторах едкий натр. Щелочь, вступая во взаимодействие с гидроперекисью этилбензола, образует соль гидроперекиси, хорошо растворимую в оксидате и являющуюся истинным катализатором процесса. В указанных условиях селективность окисления равна 85—88% при глубине окисления 10—12%.

В продуктах реакции присутствуют в небольших количествах кислоты и бензальдегид. Перед использованием в процессе эпоксидирования гидроперекись «укрепляют» под вакуумом до концентрации 20—30% (масс.).

Реакцию эпоксидирования проводят в каскаде реакторов-мешалок (1—3) при температуре 100—115 °C и давлении 2,8—3,0 МПа в избытке пропилена (рис. 6.16). Наиболее эффективными катализаторами являются растворимые соединения молибдена. В последнее время разработаны и гетерогенные катализаторы.

Процесс эпоксидирования ведут до исчерпывания гидроперекиси. Селективность превращения пропилена составляет 95—97%. При этом селективность эпоксидирования по гидроперекиси равна 80—85%. Остальное количество ее превращается главным образом в ацетофенон.

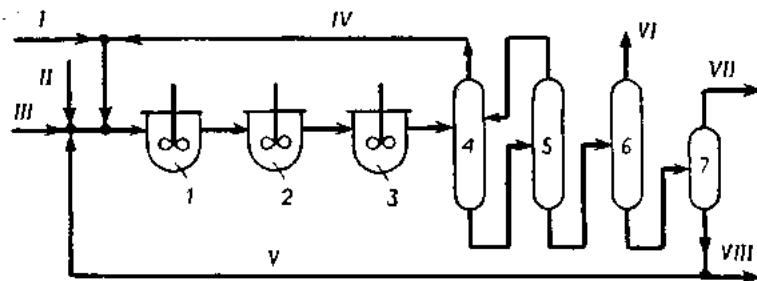


Рис. 6.16. Схема процесса совместного получения окси пропилена и стирола (стадия эпоксидирования);

I—3 — реакторы; 4—7 — ректификационные колонны;
 I — пропилен; II — гидроперекись; III — катализатор; IV — возврат пропилена;
 V — возврат катализатора; VI — окись пропилена; VII — тяжелая фракция; VIII —
 газы.

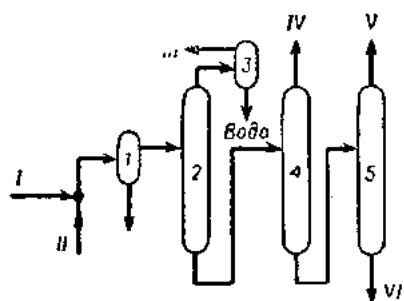


Рис. 6.17. Схема процесса совместного получения оксида пропилена и стирола (разделение высококипящих продуктов);

1, 3 — отстойники; 2, 4, 5 — ректификационные колонны;
 I — щелочь; II — тяжелая фракция;
 III — легкие примеси; IV — этилбензол;
 V — бензальдегид; VI — фракция метил-
 фенилкарбонола.

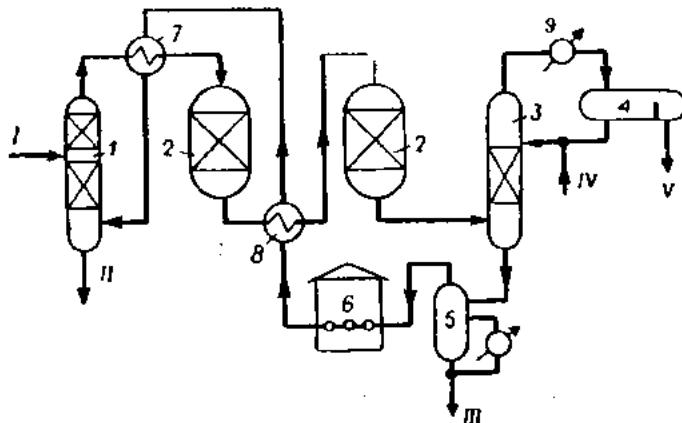


Рис. 6.18. Схема процесса совместного получения окиси пропилена и стирола (дегидратация метилфенилкарбинола):

1 — испаритель; 2 — реакторы; 3 — промывная колонна; 4 — отстойник; 5 — ректификационная колонна; 6 — печь; 7, 8 — теплообменники; 9 — конденсатор; I — фракция метилфенилкарбинола; II — смолы; III — вода; IV — щелочь; V — спечное масло.

Схема разделения эпоксидата ясна из рис. 6.16. Схема переработки тяжелой фракции показана на рис. 6.17. Сначала тяжелая фракция подвергается нейтрализации щелочью. Далее на колонне 2 выделяются легкие примеси, а на колонне 4 этилбензол, рециркулируемый в стадию окисления. На колонне 5 отпаривается бензальдегидная фракция, а остаток — фракция метилфенилкарбоната (МФК) — направляется на дегидратацию (рис. 6.18).

Фракция МФК испаряется в аппарате 1 в токе водяного пара и после подогрева в теплообменнике 7 до 290—310 °C поступает в первый реактор 2. Степень превращения МФК в нем составляет 40—50%. За счет эндотермичности реакции температура реакционной смеси понижается при этом на 30—35 °C. Смесь вновь

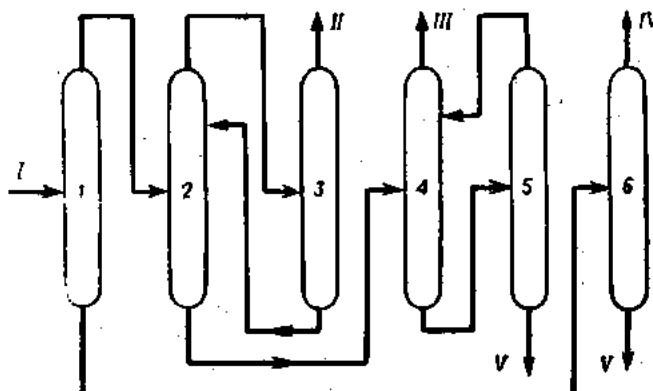


Рис. 6.19. Схема процесса совместного получения окси пропилена и стирола (выделение стирола из «печного масла»):

I—6 — ректификационные колонны;
I — «печное масло»; II — легкие примеси; III — стирол; IV — ацетофенон; V — тяжелые примеси.

нагревается до 290—310 °C в теплообменнике 8 и поступает во второй реактор 2, где процесс дегидратации идет до степени превращения МФК равной 90%. Вышедший из реактора контактный газ отмывается от кислых примесей в промывной колонне 3 одновременно с частичной отпаркой легкокипящей органики из циркулирующей воды.

Контактный газ после промывной колонны конденсируется в аппарате 9 и поступает в отстойник 4, откуда органический слой («печное масло»), заправленный ингибитором, направляется в колонну первичного разделения, а водный слой возвращается в промывную колонну. Отводимая с низа аппарата 3 вода поступает в колонну 5. Вода, отогнанная на этой колонне, возвращается в процесс, а кубовый остаток, составляющий около 10% от массы питания, сбрасывается в стоки.

Схема разделения «печного масла» показана на рис. 6.19. Выделение стирола-сырца осуществляется под вакуумом на колонне 1. Стирол-сырец содержит 99% (масс.) основного вещества, и из него путем очистки на колоннах 2—4 получается товарный стирол по ГОСТ 10003—67. Кубовый продукт колонны 1 — фракция ацетофенона, содержащая до 1—1,5% (масс.) стирола, — отделяется от тяжелых примесей на колонне 6 и направляется на гидрирование.

Наиболее селективно ацетофенон восстанавливается в МФК в присутствии медно-хромовых катализаторов типа Адкинса. На практике гидрирование ацетофенона проводят над супендионным катализатором * (рис. 6.20).

Выход стирола в описанном процессе составляет 2,5—2,7 т на 1 т окси пропилена.

Большое внимание уделяется в последнее время задаче получения окси пропилена прямым окислением пропилена молекулярным кислородом в жидкой

* О гидрировании ацетофенона над неподвижным катализатором см. стр. 46.

и паровой фазах. При сопряженном окислении пар ацетальдегид — пропилен и метилэтилкетон — пропилен образуются перацильные радикалы, легко эпокси-дирующие двойную связь.

Условия сопряженного окисления пропилена с карбонильными соединениями можно варьировать в очень широких пределах: температуру — от 50 до 400 °C, давление — от атмосферного до 35 МПа. В качестве растворителей используют углеводороды, кетоны, кислоты, эфиры. Катализаторами процесса служат соли кобальта, никеля, марганца, меди, магния, ртути.

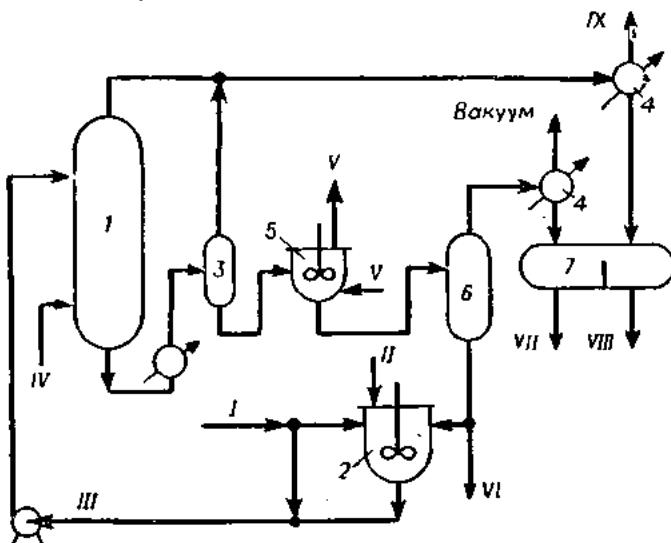


Рис. 6.20. Схема процесса совместного получения окиси пропилена и стирола (гидрирование ацетофенона):

1 — барботажный реактор; 2 — смеситель для супензирования катализатора; 3 — сепаратор; 4 — конденсатор; 5 — дегазатор; 6 — вакуумный испаритель; 7 — отстойник; I — ацетофенон; II — катализатор; III — супензия; IV — водород; V — азот; VI — шлам; VII — метилфенилкарбонат; VIII — вода; IX — судовая водорода.

При окислении ацетальдегида совместно с пропиленом из 1 т ацетальдегида и 360 кг пропилена получается 450 кг окиси пропилена, 1060 кг уксусной кислоты, 70 кг пропиленгликоля и некоторые количества метилового спирта и метилацетата.

При совместном окислении МЭК с пропиленом из 1 т МЭК и 880 кг пропилена получается 1210 кг уксусной кислоты, 1160 кг окиси пропилена и до 300 кг побочных продуктов.

Значительный интерес представляет индивидуальное окисление пропилена в инертных растворителях. Для увеличения селективности образования окиси пропилена важное значение имеет экранирование металлических стенок реакторов.

На практике при жидкофазном окислении пропилена в неметаллических реакторах параллельно с 1 т окиси пропилена образуется 1100—1900 кг побочных продуктов (муравьиная и уксусная кислоты, ацетон, изопропиловый спирт, акролин, аллиловый спирт, ацетальдегид, метилформиат, пропиленгликоль и его эфиры).

- Меняйло А. Г. и др. Нефтеперераб. и нефтехим. 1975, № 7, с. 35—37.
 Малиновский М. С. Окиси олефинов и их производные. М.: Госхимиздат, 1961. 553 с.
 Цыковский В. К. и др. Хим. пром., 1973, № 5, с. 343—345.
 Серебряков Б. Р., Хитрова Д. М. и др. Современное состояние производства и потребления окиси пропилена. М.: ЦНИИТЭННЕФТЕХИМ, 1971. 89 с.
 Далин М. А., Серебряков Б. Г. и др. В кн.: Нефтехимические синтезы. Вып. 3. Баку, «Эли», 1976, с. 106—121.

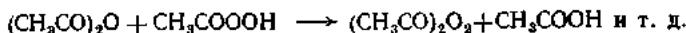
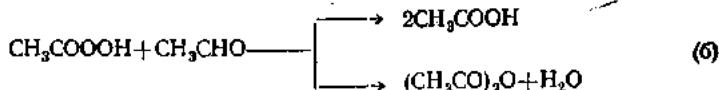
Окисление альдегидов

Процесс получения уксусной кислоты окислением ацетальдегида разработан фирмой Shawinigan (США). Окисление проводится кислородом в колоннах, футерованных алюминием, при 50—70 °C и давлении до 0,7 МПа. В качестве растворителя используется уксусная кислота или ее водный раствор. Повышенное давление способствует поддержанию необходимой концентрации альдегида в жидкой фазе и увеличению надежности работы конденсационной системы. В качестве катализатора используется ацетат марганца. Окислительная колонна в нижней части снабжена перфорированной перегородкой для равномерного распределения кислорода по ее сечению. Процесс окисления протекает через стадию образования надуксусной кислоты, и катализатор играет активную роль в предотвращении ее накопления в значительных количествах.

Основными побочными продуктами окисления ацетальдегида являются метилацетат, формальдегид, муравьиная кислота, ацетон, диацетил, этилендиацетат. Это требует тщательной очистки товарного продукта от примесей. Оксидат гоступает в первую очередь ректификационную колонну, где от него отделяются легко-кипящие продукты. Далее уксусная кислота-сырец отделяется под вакуумом от тяжелых продуктов, которые вместе с катализатором возвращаются в реактор. Уксусная кислота очищается от муравьиной либо перманганатом калия, либо с помощью азеотропобразующих агентов (после предварительной осушки).

В случае окисления ацетальдегида с использованием сложных катализаторов Со—Си, Мп—Си и в присутствии водоотводящих агентов (дизопропиловый эфир, этилацетат и т. д.) одновременно с уксусной кислотой образуется уксусный ангидрид.

Образование уксусного ангидрида можно объяснить протеканием следующих реакций:



На преимущественном протекании реакции (b) основан процесс совместного получения уксусного ангидрида и уксусной кислоты в массовом соотношении 4:1. Реакция ведется при давлении, очень близком к атмосферному, и при 56 °C.

Сходным путем осуществляется окисление других альдегидов, например пропионового альдегида в пропионовую кислоту.

Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М., «Химия», 1975. 733 с.

6.3. Окисление в газовой фазе над твердыми катализаторами

Основные виды катализаторов*

Твердые катализаторы окисления условно можно разделить на группы: металлы, простые и сложные окислы металлов, соли. В условиях каталитического окисления поверхность металлов покрыта тонким слоем, состоящим из окислов, и поэтому механизм окисления на металлах и окислах имеет много общего.

В качестве катализаторов газофазного окисления наиболее широко используются окислы Cu, Ag, Pt, Pd, V, Mo и других металлов, особенно сложные смеси окислов переходных металлов: $\text{MoO}_3 \cdot \text{BiO}_3$, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{TiO}_2$, $\text{CoO} \cdot \text{WO}_3$.

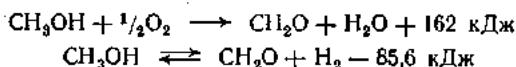
* См. также т. 1, гл. 7.

и др. Многие тяжелые металлы, например Pd , Pt , Cr , Fe , приводят к полному окислению органического соединения в CO_2 и воду.

Катализаторы окисления используются как в чистом виде, так и на носителях. Их готовят методом формовки или пропиткой заранее сформованного носителя активными компонентами. В качестве носителей используются твердые тела, обладающие относительно небольшой поверхностью (от 10^3 до $10^6 \text{ м}^2/\text{кт}$), например пемза, окись алюминия, макропористый силикагель, карборунд. Наличие тонких пор в катализаторе способствует протеканию реакций глубокого окисления.

Окислительная конверсия спиртов в альдегиды и кетоны

Получение формальдегида из метилового спирта. Окислительная конверсия метилового спирта является основным техническим способом получения формальдегида. Процесс проводится на серебряном катализаторе при температуре 500—700 °C. При этом протекают реакции:



В основном формальдегид образуется по первой реакции (85—90%). Теоретически выход CH_2O по второй реакции возрастает с повышением температуры, достигая 99% при 700 °C, однако одновременно быстро возрастает скорость расхода формальдегида:



Лишь в присутствии кислорода, связывающего выделяющийся водород, вклад второй реакции становится заметным. Одновременно на поверхности катализатора протекает побочная реакция окисления метанола до CO_2 , а в объеме — реакции окисления формальдегида, водорода, окиси углерода, образовавшая метана и т. д. Вследствие побочных реакций суммарный тепловой эффект процесса значительно выше, чем тепловой эффект окисления метилового спирта по первой реакции.

Особенностью процесса является протекание его во внешнедиффузионной области в режиме адиабатического разогрева. «Зажигаясь» при 300 °C, слой катализатора автотермично разогревается до 600—700 °C. Температура процесса определяется составом спирто-воздушной смеси и возрастает с увеличением содержания кислорода. Смесь, поступающая на контактирование, содержит не менее 36—40% (об.) метилового спирта, что превышает верхний предел взрываемости спирта. Процесс проводится при мольном соотношении кислород/метиловый спирт, равном 0,28—0,33. Исходный метиловый спирт содержит не менее 10—12% (масс.) воды, служащей для подавления некоторых побочных реакций и для уменьшения разогрева смеси.

В качестве катализатора может использоваться серебро в нескольких модификациях: серебряные сетки, крупнокристаллическое электролитическое серебро, губчатое серебро, а также серебро, нанесенное на крупнопористые природные или искусственные носители (пемза, корунд, фаянс, алюмосиликат, окись алюминия и т. д.). В СССР наибольшее распространение имеет серебряный катализатор на пемзе, содержащий от 20 до 40% (масс.) серебра. Для него характерна высокая производительность, достигающая 7—10 т 100%-ного формальдегида на 1 м³ катализатора в 1 ч. При отсутствии в исходном метиловом спирте вредных примесей (высшие спирты, кетоны, эфиры, непредельные соединения, пентакарбонил железа и т. д.) срок службы катализатора составляет 8—9 месяцев.

Технологическая схема производства формальдегида приведена на рис. 6.21.

В аппарате I 70—90%-ный водный метиловый спирт при 74 °C испаряется в токе воздуха, и спирто-воздушная смесь, перегреваясь в аппарате 2 до 110 °C, пропускается в реакторе 3 со скоростью 1,5—1,6 м/с через слой катализатора. В зоне контактирования за счет теплоты реакции устанавливается температура 650—690 °C. Реакционный газ пропускается через подконтактный трубчатый холодильник 4, где охлаждается до 140 °C за счет испарения воды в межтрубном пространстве. Полученный пар используется для испарения спирто-водной смеси.

в аппарате 1. В абсорбере 5 формальдегид и непревращенный метиловый спирт поглощаются водой, а отходящие газы, пройдя промывку в скруббере 7, выбрасываются в атмосферу. Темпера́т́а абсорбции снимается внутренними холодильниками, установленными в абсорбере 5. Товарный формалин содержит обычно 10—11% (масс.) метилового спирта и до 0,04—0,06% (масс.) муравьиной кислоты. Если метиловый спирт мешает дальнейшему использованию формалина в технических синтезах, проводится операция обезметаноливания, в результате которой содержание формальдегида повышается до 40—50% (масс.), а отгонянный спирт возвращается на стадию окисления.

На выходе из реактора 3 газ практически не содержит кислорода. Степень превращения метилового спирта за проход не превышает 85—86%, выход альдегида на превращенный спирт составляет 82—84%. Расход метилового спирта на получение 1 т 100%-ного формальдегида равен 1,23—1,27 т.

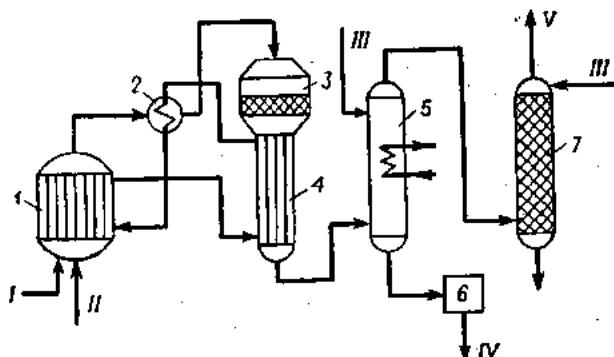


Рис. 6.21. Схема производства формальдегида окислительной конверсией метилового спирта на катализаторе «серебро на пемзе»:

I — испаритель; 2 — перегреватель; 3 — реактор; 4 — подконтактный холодильник; 5 — абсорбер; 6 — сборник формалина; 7 — скруббер;
I — воздух; II — водный метиловый спирт; III — вода; IV — формалин; V — газы.

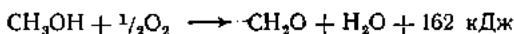
Для процессов окислительного превращения метилового спирта на серебряном катализаторе характерно низкое гидравлическое сопротивление слоя катализатора и незначительные затраты электроэнергии при эксплуатации, малые габариты и высокая производительность контактных аппаратов при небольших удельных капитальных затратах. Недостатками этих процессов являются неполное превращение метилового спирта, сравнительно невысокая избирательность по формальдегиду, чувствительность серебра к катализитическим ядам.

Наряду с серебряными катализаторами для окислительного получения формальдегида из метилового спирта применяют катализаторы, представляющие собой системы окислов металлов V, VI и VIII групп ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$, $\text{WO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ и т. д.). Эти катализаторы обычно приготавливаются в виде компактных масс, однако известно их применение и в виде окислов, осажденных на силикагеле и другие носители. В состав катализатора вводятся некоторые промоторы. Более всего в мировой промышленной практике распространен катализатор на основе окислов железа и молибдена с атомным соотношением Mo:Fe от 2,5 до 1,7, получаемый соосаждением FeCl_3 или $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с молибдатом аммония. Наиболее активным компонентом системы является твердый раствор MoO_3 в $\text{Fe}_3(\text{MoO}_4)_2$. Катализатор применяется в виде небольших цилиндрических гранул.

В отличие от окислительной конверсии метанола на металлических катализаторах, окисление спирта на окисных катализаторах протекает без заметного внешнедиффузационного торможения при 220—370 °C. Для предотвращения восстановления окисного катализатора необходимо поддерживать сравнительно

высокое парциальное давление кислорода в реакторе. Поэтому содержание метилового спирта в смеси с воздухом не превышает 6–8% (об.), т. е. находится вблизи нижнего предела взрываемости, и при близкой к 100% конверсии метилового спирта степень превращения кислорода не превышает 20–25%.

При образовании формальдегида на окисном катализаторе протекают реакции:



Окисление альдегида является единственной побочной реакцией. Первая реакция имеет порядок по спирту несколько меньший 1, скорость ее не зависит от концентрации CH_2O и при мольном соотношении кислород/метиловый спирт,

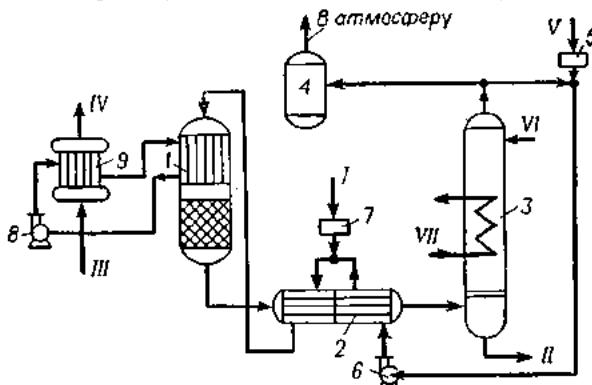


Рис. 6.22. Схема процесса окислительной конверсии метилового спирта на железо-молибденовом катализаторе:

I — реактор; 2 — теплообменник; 3 — абсорбер; 4 — дожигатель; 5 — фильтр для воздуха; 6 — газодувка; 7 — фильтр для метилового спирта; 8 — насос; 9 — котел-утилизатор;

I — метиловый спирт; II — формалин; III — конденсат; IV — пар; V — воздух; VI — вода на орошение; VII — охлаждающая вода.

большем 2, не зависит также от концентрации кислорода. Окисление формальдегида тормозится водой и метиловым спиртом. Эти реакции протекают на разных участках поверхности катализатора.

Впервые промышленный процесс окисления метилового спирта на молибдате железа был реализован в 1953–1955 гг. фирмой Montecatini Edison (Италия), являющейся у рулем держателем основных патентов по процессу и катализатору. С 1966 г. аналогичные установки эксплуатируются во всех промышленно развитых странах (особенно большое число в США). В качестве контактных аппаратов используются многотрубные реакторы с трубками небольшого диаметра (15–26 мм) и высотой 1–2 м. Эти агрегаты сложны в изготовлении и эксплуатации, обладают высоким гидравлическим сопротивлением. Применение их связано с большими капитальными затратами и повышенным расходом электроэнергии. Поэтому годовая производительность таких установок не превышает 30–35 тыс. т 37%-ного формалина. Создание более мощных установок экономически нецелесообразно.

Институтом катализа СО АН СССР совместно с Новосибирским химическим заводом разработан промышленный процесс окисления метилового спирта на железо-молибденовом катализаторе в комбинированном реакторе, состоящем из последовательно расположенных трубчатой части (внутренний диаметр трубок 20 мм, в межтрубном пространстве циркулирует теплоноситель) и адиабатической секции. Применение такой конструкции позволяет резко понизить гидравлическое сопротивление системы и повысить экономически целесообразную единичную мощность установки до 60 тыс. т 37%-ного формалина в год.

Технологическая схема производства формалина окислением метилового спирта на железо-молибденовом катализаторе приведена на рис. 6.22.

В реактор 1 подается предварительно нагретая до 180 °С спирто-воздушная смесь, содержащая до 7,5% (об.) метилового спирта. Реакционный газ с температурой 310—330 °С направляется в двухсекционный теплообменник 2, где охлаждается до 140 °С, после чего поступает в куб абсорбционной колонны 3. Орошение колонны осуществляется деминерализованной водой или конденсатом. Примерно одна треть газов после абсорбера с температурой 20 °С отправляется в так называемый дожигатель 4, где происходит окисление CO и следов формальдегида до CO₂. Две трети газов после абсорбера вместе с очищенным в фильтре 5 свежим воздухом подаются с помощью газодувки 6 через теплообменник 2 в реактор. Предварительно очищенный в фильтре 7 метиловый спирт при помощи форсунок впрыскивается в трубопровод подогретой воздушной смеси. Выделяющаяся в реакторе 1 теплота отводится хладагентом и используется для получения пара в котле-утилизаторе.

Применение железо-молибденового катализатора позволяет исключить стадию очистки формалина от метилового спирта. Степень превращения последнего за проход составляет 98,5—99,5%, что обеспечивает получение формалина, содержащего не более 0,2—0,3% (масс.) метилового спирта. При этом содержание муравьиной кислоты не превышает 0,02% (масс.). Выход формальдегида на превращенный метиловый спирт составляет 95—96%. Соответственно общий расход метилового спирта на получение 1 т 100%-ного формальдегида составляет 1,12—1,14 т. Если на том же агрегате производится метанольный формалин (степень превращения спирта за проход 75—76%), то выход альдегида на превращение сырье возрастает до 97,0—97,5%.

Железо-молибденовый катализатор мало чувствителен к качеству метилового спирта и к катализитическим ядам. Срок службы катализатора в трубчатой части реактора — 1,5 года, в адиабатической секции — до 7 лет. Однако его производительность существенно ниже, чем металлического, и не превышает 700—800 кг 100%-ного формальдегида на 1 м³ катализатора в 1 ч. Недостатками процесса являются более высокие удельные капитальные затраты, повышенный расход электроэнергии и более сложная технологическая схема, чем при производстве формалина на серебряном катализаторе.

Лендер Ю. В. и др. Производство метанола и формальдегида. Киев, «Техника», 1972. 172 с.

Накрокин Б. Г. и др. Хим. пром. 1965, № 2, с. 17—20.

Получение метилэтанолона окислением вторичного бутилового спирта (синтез МЭК из *n*-бутиленов). Наиболее распространенным методом получения метилэтанолона (МЭК) является окислительная конверсия вторичного бутилового спирта (2БС).

Исходным сырьем для производства МЭК служит бутан-бутиленовая фракция термического или катализитического крекинга или продукт одностадийного дегидрирования *n*-бутана. Кроме *n*-бутиленов эти виды сырья содержат инертные примеси — *n*-бутан и изобутан, а также активные компоненты — изобутилен и, в меньших количествах, дивинил.

Первой стадией процесса является извлечение изобутилена. Это осуществляется либо 65%-ной серной кислотой (см. гл. 5, т. 1), либо (в последнее время) молекулярными ситами.

Очищенная бутан-бутиленовая фракция с содержанием изобутилена не более 2% (масс.) контактирует с 80—85%-ной серной кислотой по схеме двухступенчатого противотока в реакторах 1 и 2 при температуре 30—45 °С (рис. 6.23). Насыщенная бутилсерная кислота из отстойника 3 попадает в гидролизер 5, а затем в отстойник 6, в котором отделяются полимеры. Нижний водный слой подается в спиртоотгонную колонну 7. Из куба колонны отбирается отработанная серная кислота для концентрирования, а из верха верхней части — пары воды, вторичного бутилового спирта и полимеров и туман серной кислоты. После отмыки серной кислоты водой и щелочью (колонны 8, 9) происходит конденсация продуктов гидролиза — вторичного бутилового спирта-сырца и примесей. Вторичный бутиловый спирт подается в двухколонный агрегат 11, 13. С верха колонны 11 отводится азеотроп 2БС — вода [68—73% (масс.) спирта], а с низа — фузельная

вода, направляемая на разбавление и гидролиз бутилсерной кислоты. С верха колонны 13 отгоняются легкие примеси (изопропиловый и третичный бутиловый спирты, эфиры), а с низа выводится товарный продукт — азеотроп 2БС—вода.

Окисление 2БС проводится в реакторе 14 при атмосферном давлении воздухом на катализаторе «серебро на носителе» (пемзэ, корунд и др.) при 500—550 °С. Степень превращения составляет 70—80%. Продукты окисления абсорбируются водой в аппарате 15, а непоглощенные газы сбрасываются в атмосферу. Получающиеся при окислении низшие органические кислоты нейтрализуются щелочью в смесителе 16, одновременно происходит конденсация альдегидов. Ректификация окисида осуществляется последовательно в двух колоннах: в первой из них 17 с верха отбирается азеотроп МЭК — вода [11—13% (масс.) воды], а во второй 18 — азеотроп 2БС — вода.

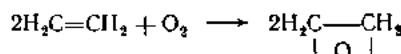
Азеотроп МЭК — вода смешивается с ароматическим углеводородом (изопропилбензол, толуол и т. д.), и образующаяся смесь расслаивается. Органическая фаза освобождается от остатков воды в отгонной колонне 20. Безводный МЭК отбирается с верха колонны 21. Выход МЭК в расчете на *n*-бутилен составляет 60—70%.

МЭК производится во всех промышленно развитых странах. Основным производителем за рубежом является фирма Shell.

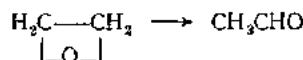
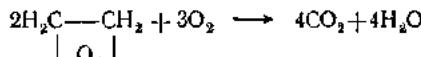
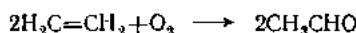
Получение окисей олефинов

Получение окиси этилена. Процесс прямого окисления этилена в окись имеет значительное преимущество по сравнению с методом получения окиси этилена через этиленхлоргидрин (см. стр. 246). Катализитическое окисление этилена кислородом в газовой фазе позволяет получать окись этилена с высоким выходом.

Основная реакция:



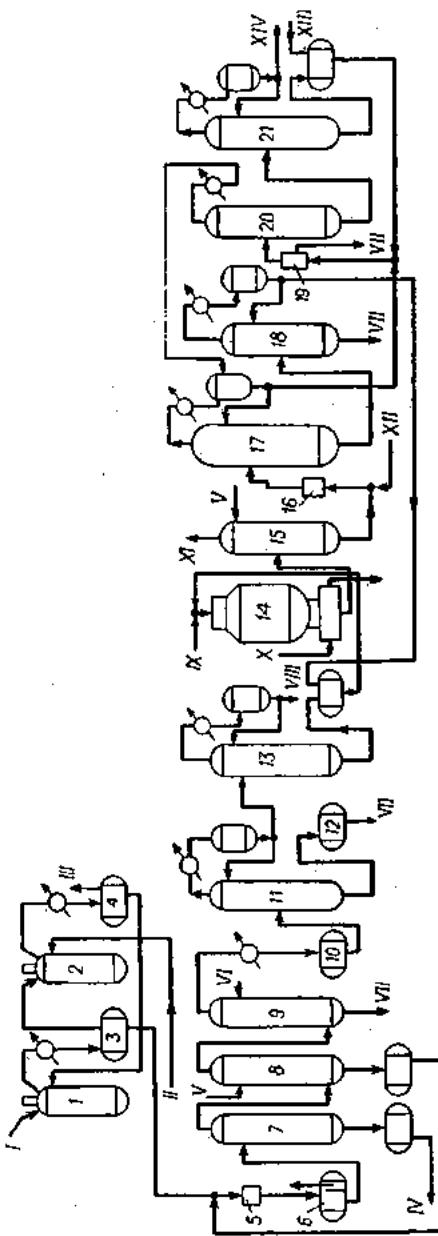
Побочные реакции:



В качестве катализатора используется металлическое серебро, осажденное на тугоплавком инертном носителе. Окисление проводится при температуре 200—300 °С и давлении 1—3 МПа. Повышение температуры увеличивает скорость реакции глубокого окисления этилена до CO и CO₂.

Предложены различные модификации серебряного катализатора. В качестве носителя используют пемзу, силикагель, окись алюминия и карборунд. Для повышения селективности в катализатор вводятся добавки сурьмы, висмута, окиси бария и др. Для частичного подавления реакций глубокого окисления в исходную газовую смесь добавляют галогенные соединения, например дихлорэтан или другие хлор- и серусодержащие органические соединения, в количестве сотых долей от содержания этилена в смеси.

На практике реакцию окисления проводят в неподвижном или псевдоожженном слое катализатора. Процесс можно осуществлять с избытком углеводорода или кислорода. Практически работают при небольшой концентрации этилена — до 3% (об.), т. е. ниже нижнего предела взрываемости. В этих условиях достигается наибольшая селективность.



БУДИГОРОДО АТО НАЧАЛО ОЖАДЕНИЯ ПРИЧЕРНОМ МОРЬЕ ПОДСКАЗЫВАЮЩИЕ СИГНАЛЫ:

1, 2 — реакторы сульфитирования; 3, 4, 6, 19 — отстойники; 5 — гидролизер; 10, 12 — сборники; 14 — реактор конвертера; 2БС — в МЭК; 15 — абсорбер; 16 — смеситель-центрифугатор; 17 — отстойники; 18 — отстойники; 20, 21 — ректификационные колонны; 8, 9 — отмытые колоны; 10, 12 — сборники; 14 — реактор конвертера; 2БС — в МЭК.

Окись этилена очень летучая. Ее выделение проводят при повышенном давлении (1—3 МПа). Увеличение давления и концентрации окиси этилена в газе позволяет повысить производительность или уменьшить объем аппаратуры. Давление не оказывает существенного влияния на селективность реакции. Последняя зависит от температуры и степени превращения этилена. Степень превращения регулируется временем контакта, т. е. объемной скоростью подачи газовой смеси на катализатор. Выход окиси этилена в промышленных условиях составляет 60—70% в расчете на прореагировавший этилен.

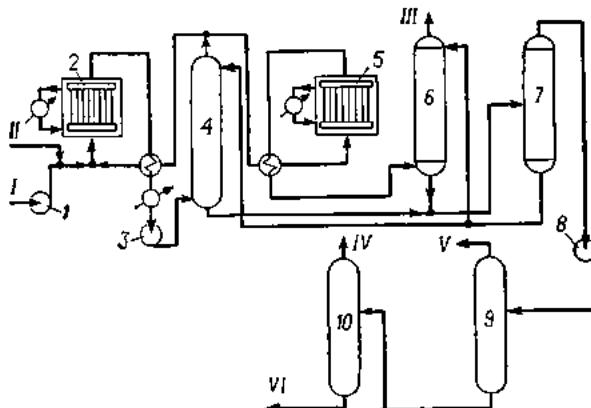


Рис. 6.24. Схема производства окиси этилена по методу фирмы Scientific Design:

1, 3, 8 — компрессоры; 2, 5 — контактные аппараты; 4, 6 — скрубберы; 7 — десорбер; 9, 10 — ректификационные колонны;
I — воздух; II — этилен; III — отходящие газы; IV — окись этилена; V — легкокипящие компоненты; VI — высококипящие компоненты.

Технологическая схема процесса получения окиси этилена, разработанного фирмой Scientific Design, изображена на рис. 6.24. Воздух, подаваемый компрессором 1, смешивается с этиленом и циркулирующим реакционным газом и вводится в низ контактного аппарата 2, в трубки которого загружен катализатор. Температура окисления регулируется скоростью циркуляции теплоносителя. Реакционные газы охлаждаются в теплообменнике, нагревая циркулирующий газ, и в холодильнике, а затем компримируются дожимающим компрессором 3. Далее газ поступает в основной скруббер 4, где окись этилена улавливается водой. Большая часть выходящего газа направляется на смешение с исходной этилено-воздушной смесью, меньшая — в дополнительный контактный аппарат 5 для окисления непрореагированного этилена, а затем на промывку водой в дополнительный скруббер 6. Отходящий из скруббера газ выбрасывается в атмосферу. Водные растворы из скрубберов 4 и 6 смешиваются и поступают в десорбер 7. Из верхней части десорбера отводят окись этилена, пары воды и CO_2 . Они компримируются и направляются на двухступенчатую ректификацию. В колонне 9 выделяется этилен, CO_2 и другие легкокипящие компоненты. С верха колонны 10 отбирают окись этилена. В кубе этой колонны остаются высококипящие примеси (вода, ацетальдегид, этиленгликоль).

Первоначально в качестве окислителя использовался кислород воздуха, а после усовершенствования процесса применяется чистый кислород, что явилось экономически более выгодным, особенно для тех предприятий, где кислород используется в больших количествах.

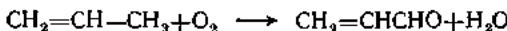
Расход этилена для получения 1 т окиси составляет около 1 т.

Зимаков М. В. и др. Окись этилена. М., «Химия», 1967. 320 с.
Хим. пром. за рубежом, 1974, № 8, с. 66—68.

Окисление пропилена и изобутилена в акролеин, метакролеин и их кислоты

Фирмами Union Carbide, Standard Oil, Rohm and Haas, Shell (США), Mitsubishi, Nippon Shokubai, Toyo Soda (Япония) в 1960 гг. были разработаны процессы получения акролеина и акриловой кислоты прямым окислением пропилена. Позднее проводились работы по синтезу метакролеина и метакриловой кислоты прямым окислением изобутилена.

Получение акролеина. Окисление пропилена в акролеин осуществляется кислородом воздуха в присутствии водяного пара (процесс фирмы Shell):

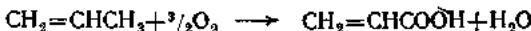


В качестве побочных продуктов образуются пропионовый альдегид, ацетальдегид, формальдегид, ацетон, CO , CO_2 и вода. Катализатором для этого процесса служит окись меди, нанесенная на непористый носитель (пемзу или карборунд) в количестве 0,5—1,5% (масс.). Позднее был разработан молибдено-cobальтовый катализатор с висмутом и другими добавками. Окисление ведут при 320—350 °C и времени контакта 0,5—1,0 с в присутствии водяного пара, позволяющего улучшить условия выделения акролеина и подавляющего реакции глубокого окисления. Последний эффект достигается также при добавлении в исходную газовую смесь микроколичеств (0,05% от массы пропилена) бромистых или хлористых алкилов. Состав исходной смеси определяется пределами взрывоопасных концентраций. Соотношение (мольное) пропилен:кислород:водяной пар поддерживает равным 4 : 1 : 5 или 1 : 1,5 : 3, т. е. выше верхнего или ниже нижнего пределов взрываемости. В зависимости от состава газовой смеси процесс ведут с рециркуляцией пропилена или без нее. Реакцию окисления проводят в многотрубчатых контактных аппаратах с солевым теплоносителем. Реакционные газы проходят водяную промывку, при этом получают 1,5—2%-ный раствор акролеина в воде, содержащий также побочные продукты реакции — ацетальдегид, пропионовый альдегид и т. д. Акролеин выделяется из водного раствора, ректификацией очищается от ацетальдегида и экстрактивной дистillationью с водой — от пропионового альдегида. Выход акролеина составляет 67—70% при степени превращения пропилена 50%.

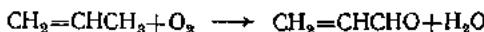
Расход пропилена на получение 1 т акролеина составляет 1,17—1,25 т. При этом получают акролеин 99,4%-ной чистоты, используемый для производства глицерина, акриловой кислоты и других продуктов.

Получение акриловой кислоты. В промышленности существуют два метода прямого окисления пропилена в акриловую кислоту:

1) одностадийный



2) двухстадийный (через акролеин)



Процесс фирмы Standard Oil основан на одностадийном окислении пропилена кислородом воздуха в присутствии водяного пара над молибдено-висмутовым катализатором при 290—400 °C и давлении 1—2 МПа. Выход акриловой кислоты не превышает 70%. В этом процессе полученная акриловая кислота далее атерифицируется в эфиры.

Процесс фирмы Nippon Shokubai первоначально был разработан как одностадийный. В качестве катализатора использовалась сложная смесь, содержащая окислы поливалентных металлов, главным образом молибдена. Смесь модифицировалась окисью теллура. Окисление проводилось при 350—400 °C, объемной скорости подачи сырья 0,3—0,5 с^{-1} и мольном соотношении пропилен: пар: воздух, равном 5 : 45 : 50. На катализаторе, содержащем окись теллура, работают при низких концентрациях пропилена [1—2% (об.)] во избежание восстановления окислов теллура и его уноса.

В настоящее время фирма разработала экономически более выгодный двухстадийный процесс (рис. 6.25), в котором окисление проводится последовательно в двух контактных аппаратах 1 и 2 с неподвижными слоями катализаторов, представляющими смесь оксилов поливалентных металлов, где основным является молибден. Смесь пропилена, водяного пара и воздуха, в которой концентрация пропилена составляет 4—7% (об.), а концентрация пара — 20—50% (об.), подается в теплообменник для подогрева, а затем в первый контактный аппарат 1. Пропилен при 300—400 °C окисляется преимущественно в акролени. Реакционные газы без разделения поступают во второй контактный аппарат 2, где при 200—300 °C происходит окисление акролена в акриловую кислоту. Из контактного аппарата 2 реакционные газы поступают в скруббер для улавливания акриловой кислоты и

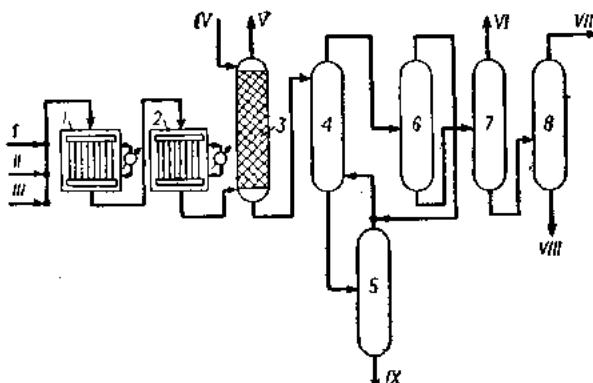


Рис. 6.25. Схема производства акриловой кислоты (фирма Nippon Shokubai):
 1, 2 — контактные аппараты; 3 — скруббер; 4 — экстракционная колонна; 5 — колонна регенерации растворителя; 6—8 — ректификационные колонны;
 I — пропилен; II — водяной пар; III — воздух; IV — вода; V — отходящие газы;
 VI — уксусная кислота; VII — акриловая кислота; VIII — полимеры; IX — сбросная вода.

других растворимых в воде продуктов реакции. Отходящий газ выбрасывается в атмосферу. Акриловую кислоту из 20—30 %-ного водного раствора извлекают экстракцией в аппарате 4. После отгонки растворителя в колонне 6 получают акриловую кислоту-сырец. Ее очищают от примесей (в основном уксусной кислоты и полимеров) ректификацией (колонны 7, 8). Чистота получаемой акриловой кислоты — не менее 98,5% (масс.). Катализаторы работают стабильно несколько лет.

Расходный коэффициент для получения 1 т акриловой кислоты по пропилену составляет 0,75 т, по водяному пару — 3 т.

В технологической схеме фирмы Nippon Shokubai акриловая кислота этиерифицируется в метиловый, этиловый, бутиловый и другие эфиры.

Процессы фирм Union Carbide, Toyo Soda и Mitsubishi также являются двухстадийными. Основные отличия их заключаются в характере применяемых катализаторов. Например, фирма Union Carbide для первой стадии использует молибдено-кобальтовый катализатор. В технологических схемах предусмотрена заставка реакционной смеси с целью конденсации акриловой кислоты, которую отбирают в виде 20%-ного водного раствора.

Получение метакриловой кислоты. Процесс получения метакриловой кислоты газофазным каталитическим окислением проводится в две стадии. Изобутилен окисляется кислородом воздуха в метакролеин, а последний — в метакриловую кислоту. Для окисления используются молибденовые катализаторы, модифицированные различными добавками оксилов металлов. Фирма Nippon Kayaku (Япония) применяет катализатор, содержащий оксиды молибдена, висмута, никеля, кобальта, теллура и фосфора. Степень превращения изобутилена — до 98%, селективность по метакролеину — 70%. Фирма Nippon Zeon использует катали-

ватор, содержащий молибден, висмут, железо, фосфор и теллур, из которых изобутилен окисляется практически полностью. Селективность по метакролену достигает 78%. Технологическое оформление процесса аналогично производству акролеина прямым окислением пропилена.

Дальнейшее окисление метакролена в кислоту можно проводить в жидкой и паровой фазах. В жидкой фазе из металлокомплексных катализаторов достигается выход кислоты 56—61% при селективности 80—86%.

Фирмы Standard Oil (США) и ROOM (ФРГ) создали новый промышленный метод синтеза метакролена окислительным аммонолизом изобутилена.

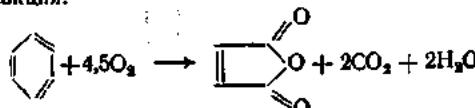
Hydrocarb. Process., 1969, v. 48, № 5, p. 152; 1972, v. 51, № 11, p. 85; 1973, v. 52, № 11, p. 95.
Хим. пром. за рубежом 1974, № 7, с. 36—47.

Получение маленинового ангидрида окислением углеводородов C_4-C_6

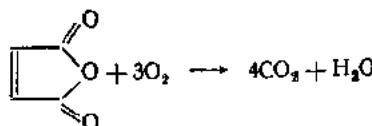
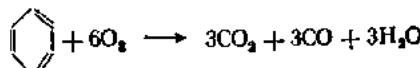
В промышленности малениновый ангидрид получают газофазным каталитическим окислением бензола или углеводородов C_4-C_6 кислородом воздуха.

Получение маленинового ангидрида окислением бензола. При окислении бензола используются модифицированные ванадий-молибденовые катализаторы. Модифицирующими добавками служат соли кобальта, никеля, фосфора, натрия, вольфрама, титана и т. д. Катализитическая масса формируется в гранулы или наносится на носитель, в качестве которого чаще всего используется $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Основная реакция:



Побочные реакции:



Окисление проводится при 350—450 °C на неподвижном катализаторе с объемной скоростью подачи газовой смеси 0,4—0,95 с^{-1} . Концентрация бензола в воздухе составляет около 1,4% (об.). Массовое соотношение бензол/воздух колеблется от 1 : 28 до 1 : 30 — ниже предела взрываемости смеси. Давление обуславливается сопротивлением технологических аппаратов и коммуникаций.

В основе технологических схем, используемых различными фирмами, лежит схема процесса фирмы Scientific Design. Различия между схемами имеются главным образом лишь на стадии улавливания и выделения маленинового ангидрида.

Процесс фирмы Scientific Design (рис. 6.26) был разработан в 1960 гг. Смесь бензола с воздухом подогревается в теплообменнике 1 до 120—150 °C контактными газами и поступает в реактор 4—многотрубчатый аппарат с реакционными трубками диаметром 20 мм. Катализатор загружается в трубы, а в межтрубном пространстве циркулирует теплоноситель — расплав нитрит-нитратных солей. Бензол окисляется практически полностью, выход маленинового ангидрида составляет 68—72%. Газы после аппарата 4 проходят теплообменник 1, холодильник 2 и направляются в сепаратор 5, где из них выделяется часть маленинового ангидрида. Далее газы поступают в скруббер 6, в котором водой улавливается оставшийся малениновый ангидрид и другие растворимые в воде продукты реакции. Выходящий газ выбрасывается в атмосферу. В результате улавливания маленинового ангидрида

водой образуется малениновая кислота. Полученный 40%-ный водный раствор малениновой кислоты проходит стадию дегидратации в аппарате 7. Малениновый ангидрид-сырец, полученный после дегидратации и выделенный в сепараторе 5, подвергается химической очистке и вакуумной ректификации (колонна 9).

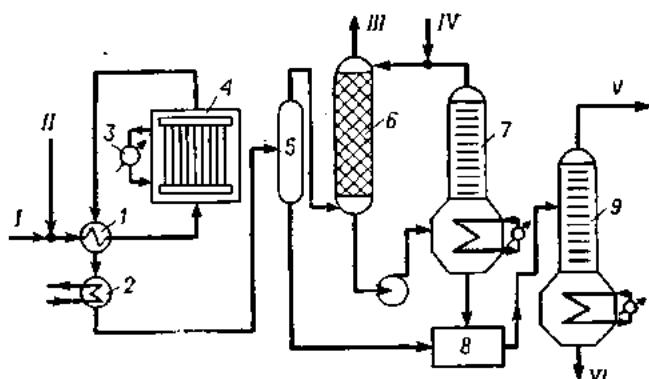
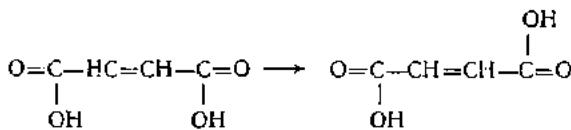


Рис. 6.26. Схема производства малеинового ангидрида окислением бензола (фирма Scientific Design).

1 — теплообменник; 2 — холодильник; 3 — котел-утилизатор; 4 — контактный аппарат; 5 — сепаратор; 6 — скруббер; 7 — дегидрататор; 8 — емкость для малеинового ангидрида-сырья; 9 — ректификационная колонна; I — воздух; II — бензол; III — отходящие газы; IV — вода; V — малеиновый ангидрид; VI — кубовый остаток.

В технологической схеме предусмотрена возможность получения фумаровой и яблочной кислот. Фумаровая кислота является изомером маленновой и получается изомеризацией маленновой кислоты



Изомеризацию проводят термической обработкой (50—130 °C) водных растворов кислоты в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов используют бромистые соли с добавками окислителей (H_2O_2 , гидроперекись и т. д.), а также тиомочевину или ее соли.

Яблочную кислоту получают гидратацией водного раствора малениновой кислоты под давлением и в присутствии катализаторов.



В качестве катализаторов применяют серную кислоту или CO_2 . В последние годы были предложены катализаторы на основе солей алюминия или хрома.

Процесс фирм Ruhr-Petrol и Lurgi включает элементы технологической схемы фирмы Scientific Design. Выделение малеинового ангидрида из газов реакции осуществляется в ребристых теплообменниках в твердом виде. Эти конденсаторы-намораживатели работают попаременно по циклу намораживание — выплавление. Улавливание неискondенсированного малеинового ангидрида проводится водой с последующей дегидратацией кислоты в ангидрид. Ректификацию малеинового ангидрида ведут в колониях периодического действия. В процессе предусмотрены улавливание в угольных адсорберах непрореагированного бензола с возвратом его на окисление, а также санитарная очистка отходящих газов промывкой щелочным раствором. На получение 1 т малеинового ангидрида расходуется 1,31 т бензола.

В процессе фирмы Ruhr-Petrol и Bayer 50% маленинового ангидрида выделяется из контактных газов реакции в жидким виде, остальная — газовая — часть улавливается водой. Водный раствор малениновой кислоты дегидратируется в ангидрид с помощью кислола. Расходный коэффициент по бензолу составляет 1,19 т на 1 т маленинового ангидрида.

Швейцарской фирмой Alusuisse и бельгийской фирмой Union Chimique Belge освоен технологический процесс, в котором реализован комбинированный метод выделения маленинового ангидрида из контактных газов (рис. 6.27). Малениновый ангидрид выделяется частично в сепараторе 5 циклонного типа при 50—60 °С в виде жидкого продукта, который затем смешивается с раствором малениновой кислоты, полученным после водного улавливания остального ангидрида.

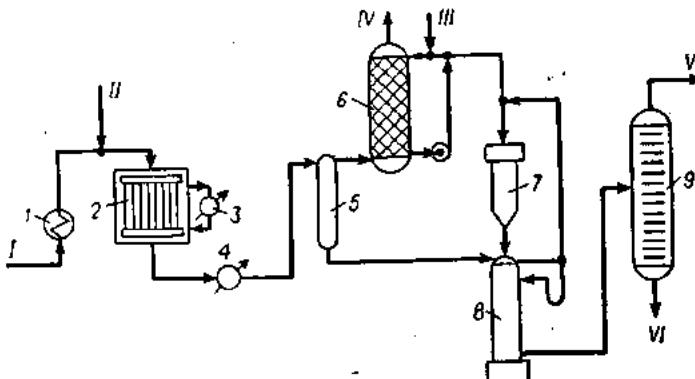


Рис. 6.27. Схема производства маленинового ангидрида окислением бензола (фирмы Alusuisse и Union Chimique Belge):

I — подогреватель; 2 — контактный аппарат; 3 — котел-utiлизатор; 4 — теплообменник; 5 — сепаратор; 6 — скруббер; 7 — пленочный испаритель; 8 — дегидрататор; 9 — узел дистillationи маленинового ангидрида;
I — воздух; II — бензол; III — вода; IV — отходящий газ; V — малениновый ангидрид; VI — кубовый остаток.

в скруббере 6 и упаривания полученного водного раствора малениновой кислоты в пленочном испарителе 7 под вакуумом. Смешанный продукт направляется в непрерывно работающий дегидрататор 8. Полученный малениновый ангидрид сравнительно чистый и требует лишь простой дистилляции (9).

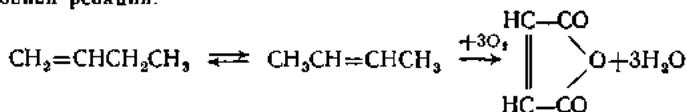
Расход бензола в этом процессе наиболее низкий — 1,125 т на 1 т маленинового ангидрида.

Различие в расходных показателях процессов объясняется, с одной стороны, технологией производства и их отложностью, а с другой, свойствами используемых катализаторов. В настоящее время в промышленности используются катализаторы, обеспечивающие выход маленинового ангидрида 68—72% в расчете на пропущенный бензол, но уже имеются катализаторы, позволяющие увеличить выход ангидрида до 75—78%. Это ванадий-молибденовые катализаторы, модифицированные фосфором, титаном, бором и серебром (патентные данные).

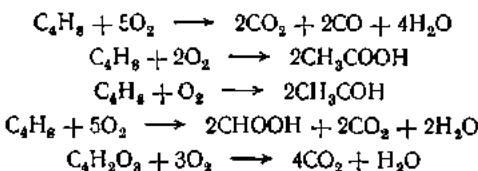
Получение маленинового ангидрида окислением углеводородов C_4 . В 1970 гг. непредельные углеводороды — 1-бутен, 2-бутен, их смеси с бутадиеном и бутан-бутиленовые фракции — нашли применение в качестве сырья для производства маленинового ангидрида. Теоретически углеводороды C_4 должны явиться более выгодным сырьем, чем бензол, так как они содержат то же количество атомов углерода, что и малениновый ангидрид. На получение 1 т продукта по теории требуется 0,8 т бензола и около 0,56 т углеводородов C_4 . Тепловой эффект реакции также меньше: 5425 и 2600 кДж/моль ангидрида соответственно. Однако в настоящее время каталитическое окисление углеводородов C_4 в малениновый ангидрид осуществляется с меньшей селективностью, чем бензола. Выход маленинового ангидрида при окислении бутенов составляет 45—53%. При этом образуется

большое количество побочных продуктов: уксусные ангидриды и кислота, формальдегид и муравьиная кислота, кротоновые альдегиды и кислоты, метилвинилкетон, акролеин, CO , CO_2 и др.

Основная реакция:



Побочные реакции:



В процессах фирм Petrotex (США), BASF и Bayer (ФРГ) используются в качестве сырья бутены. Окисление проводится на неподвижном слое ванадий-фосфорного катализатора с различными добавками: лития, кобальта, ниobia, меди и

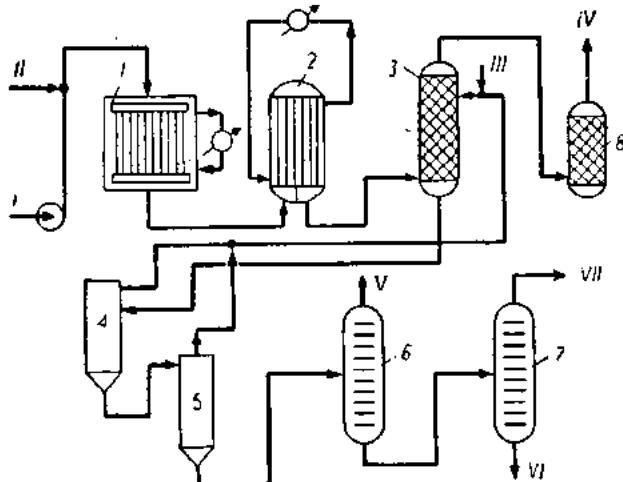


Рис. 6.28. Схема производства маленинового ангидрида из углеводородов C_4 на стационарном слое катализатора:

1 — контактный аппарат; 2 — холодильник; 3 — скруббер; 4 — пленочный испаритель; 5 — пленочный дегидрататор; 6, 7 — дистилляционные колонны; 8 — узел санитарной очистки отходящего газа;

I — воздух; II — углеводороды; III — вода; IV — отходящий газ; V — легкокипящие компоненты; VI — кубовый остаток; VII — малениновый ангидрид.

других металлов. В качестве носителя применяется кизельгур, силикагель, двуокись титана. Концентрация углеводородов C_4 в воздухе поддерживается около 1% (об.), что соответствует массовому соотношению углеводород/воздух = 1 : (40–50) — ниже нижнего предела взрываемости. Температура окисления — 440–500 °C, объемная скорость подачи газа — 0,8–1,7 с^{-1} . Годовая производительность контактного аппарата составляет 6–9 тыс. т ангидрида.

Фирма Bayer в качестве сырья использует фракцию углеводородов C_4 , из которой извлечен бутадиен и изобутилен, а фирма BASF — фракцию, полученную с установки крекинга, которая содержит 30–35% (масс.) бутадиена и 16–20% (масс.) изобутилена.

Технологическая схема получения маленинового ангидрида окислением углеводородов C_4 на стационарном слое катализатора (рис. 6.28) аналогична схеме бензольного процесса. Условия окисления также близки. Углеводородовоздушную смесь пропускают через контактный аппарат 1, загруженный катализатором. Теплота реакции снимается теплоносителем — расплавом нитрит-нитратных солей — и используется для получения пара низкого и высокого давления. Реакционные газы, охлажденные в теплообменнике 2, направляются в водный скруббер 3 для поглощения маленинового ангидрида. 40%-ный водный раствор малениновой кислоты поступает в пленочный испаритель 4, затем в дегидрататор 5. Пары маленинового ангидрида направляются на дистилляцию (колонны 6 и 7).

Расходный коэффициент на 1 т маленинового ангидрида составляет 1,39 т углеводородов C_4 , способных превращаться в малениновый ангидрид.

В процессе фирмы Mitsubishi (Япония) окисление концентрированной [до 5% (об.)] углеводородвоздушной смеси проводится в контактном аппарате с псевдоожиженным слоем катализатора. Выход маленинового ангидрида в этом случае несколько ниже, чем при окислении на неподвижном слое. Продукты реакции из контактного аппарата направляются на водное улавливание. Газы перед выбросом в атмосферу проходят дополнительную санитарную очистку. Водный раствор малениновой кислоты направляется на дегидратацию, малениновый ангидрид сырца подвергается ректификации. Малениновый ангидрид может быть получен в виде гранул или расплава.

В течение последних 15 лет в СССР были разработаны в опытно-промышленном масштабе процессы получения маленинового ангидрида окислением фурфурола, бутиленовой фракции, полученной после первой стадии дегидрирования бутана, а также пиперилленовой фракции, являющейся побочным продуктом процесса производства изопрена дегидрированием изопентана. Разработаны катализаторы, предназначенные для работы в неподвижном слое. Катализатор окисления фурфурола, состоящий из окислов ванадия, молибдена, фосфора, никеля и натрия, нанесенных на непористый носитель, позволяет довести выход маленинового ангидрида на стадии контактирования до 60%. Катализатор окисления бутиленовой и пиперилленовой фракций, состоящий из модифицированной ванадий-фосфорной массы, нанесенной на шариковый силикагель, при 450 °C обеспечивает выход по малениновому ангидриду 54—50% и производительность более 100 кг /(m^3 катализатора·ч).

Hydrocarb. Process., 1965, v. 44, № 11, p. 237; 1969, v. 48, № 11, p. 197—198; 1971, v. 50, № 11, p. 175.

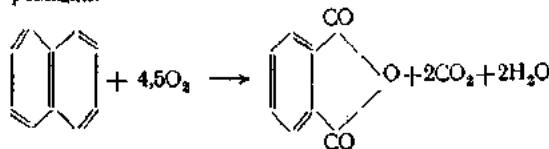
Молдавский Б. Л., Кернос Ю. Д. Малениновый ангидрид и малениновая кислота. Л., «Химия», 1976. 89 с.

Получение фталевого ангидрида

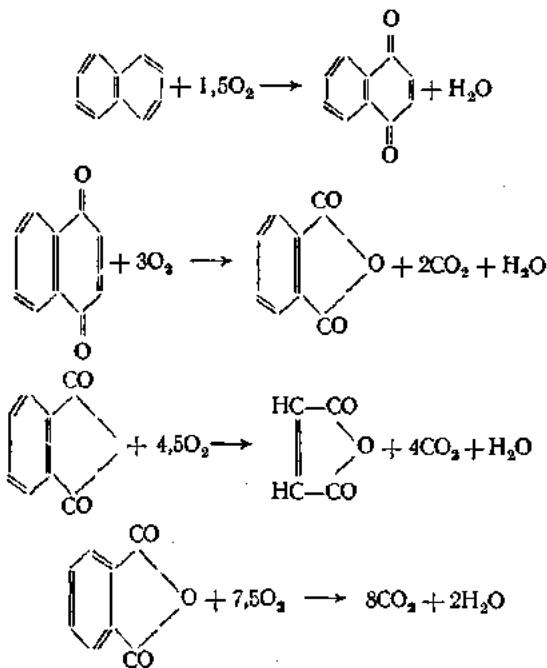
В промышленности фталевый ангидрид получают каталитическим газофальным окислением нафталина или о-ксилола кислородом воздуха над неподвижным или псевдоожиженным катализатором. Технология этих процессов практически одинаковая.

Получение фталевого ангидрида из нафталина. Для получения фталевого ангидрида используется коксохимический нафталин. Катализаторами служат ванадийсодержащие контакты. Наиболее распространенным является ванадий-калийсульфатный катализатор на силикагеле. Впервые он был разработан и использован фирмами Von Heyden и BASF. Выход фталевого ангидрида на катализаторе этого типа при полной конверсии нафталина составляет 86—89%, а производительность 1 m^3 катализатора равна 40 кг ангидрида/ч.

Основная реакция:



Основные промежуточные и побочные реакции:



В последнее время в СССР разработаны новые модификации этого катализатора, позволяющие повысить выход фталевого ангидрида до 90—94%, а производительность — до 50—55 кг/(м³ катализатора·ч).

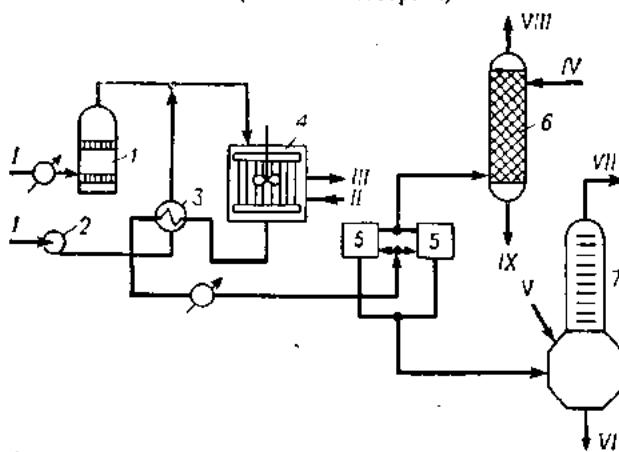


Рис. 6.29. Схема производства фталевого ангидрида из нафталина (с неподвижным слоем катализатора):

I — испаритель нафталина; 2 — воздушный компрессор; 3 — теплообменник; 4 — контактный аппарат; 5 — конденсаторы-вымораживатели; 6 — скруббер; 7 — дистилляционная колонна;
 I — воздух; II — конденсат; III — пар высокого давления; IV — вода; V — серная кислота; VI — кубовый остаток; VII — фталевый ангидрид; VIII — отходящие газы; IX — водный раствор кислот.

Технологическая схема производства фталевого ангидрида окислением нафталина над неподвижным слоем катализатора представлена на рис. 6.29. Приготовление нафтилиновоздушной смеси проводится в две стадии. Вначале воздушный поток, нагретый до 140°C , проходит через испаритель 1 поверхности пленочного, ленточного или барботажного типа, насыщааясь парами нафталина до концентрации 8–10% (об.) — выше верхнего предела взрываемости. Затем эта смесь перед вводом в контактный аппарат 4 разбавляется горячим воздухом до концентрации нафталина $(38\text{--}40) \cdot 10^{-3}$ кг/м³ (массовое соотношение нафталин/воздух = 1 : 35 — ниже нижнего предела взрываемости). Нафтилиновоздушная

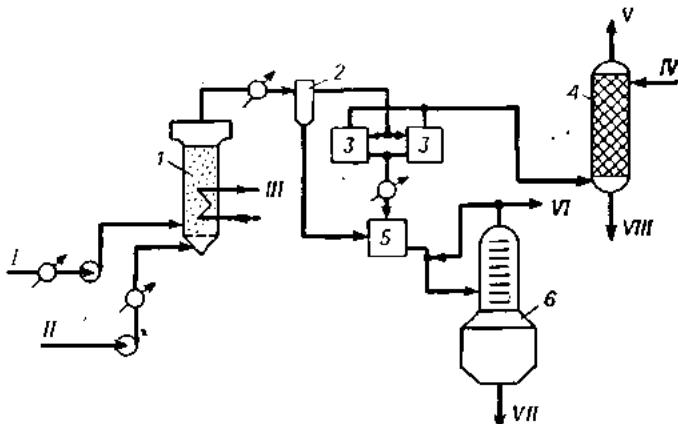


Рис. 6.30. Схема производства фталевого ангидрида из нафталина (с псевдоожженным слоем катализатора):

I — реактор с псевдоожженным слоем катализатора; 2 — конденсатор жидкого фталевого ангидрида; 3 — конденсаторы-вымораживатели твердого фталевого ангидрида; 4 — водный скруббер; 5 — сборник сырого фталевого ангидрида; 6 — ректификационная колонна;
I — нафталин; II — воздух; III — пар; IV — вода; V — отходящие газы; VI — фталевый ангидрид; VII — кубовый остаток; VIII — водный раствор кислот.

смесь поступает в контактный аппарат при объемной скорости $0,25 \text{ с}^{-1}$. В межтрубном пространстве циркулирует расплав нитрит-нитратных солей. Парогенератор позволяет поддерживать температуру реакции $360\text{--}370^{\circ}\text{C}$. Контактный газ проходит теплообменник 3 и холодильник и при 170°C подается в ребристые конденсаторы-вымораживатели 5, где при 70°C из газа выделяется в твердом виде фталевый ангидрид. Конденсаторы работают попаременно по циклу вымораживание—выплавление. В качестве теплоносителя используется масло. Далее смесь, содержащая следы фталевого ангидрида, нафтохинон, малениновый ангидрид, CO_2 , O_2 и N_2 , проходит через водный скруббер 6, где улавливаются растворимые в воде продукты реакции; непоглощенный газ выбрасывается в атмосферу. Водный раствор подается на нейтрализацию и уничтожается. Фталевый ангидрид-сырец поступает на обработку серной кислотой при $230\text{--}240^{\circ}\text{C}$ и дистиллируется в колонне 7 при $220\text{--}225^{\circ}\text{C}$ и остаточном давлении $130\text{--}140$ Па. Кубовый остаток после дистилляции подвергается дополнительной обработке с целью извлечения оставшегося в нем фталевого ангидрида.

Расход нафталина на 1 т фталевого ангидрида равен 1,05–1,1 т.

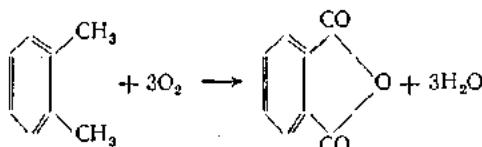
Общий срок работы катализатора составляет в среднем 8–10 лет. При падении активности катализатора температуру окисления поднимают на $5\text{--}10^{\circ}\text{C}$. Катализатор периодически активируется воздухом с добавками SO_2 и O_3 . При использовании в качестве сырья нафталина, не содержащего серу, при окислении в исходную смесь вводят серусодержащую добавку (чаще всего SO_2) для восполнения потерь серы, уносимой с катализатора газовым потоком.

Фирма Badger разработала процесс окисления нафталина в псевдоожженном слое катализатора (рис. 6.30). Предварительно нагретый воздух подают в реактор 1 через распределительную решетку в слой катализатора. Выше

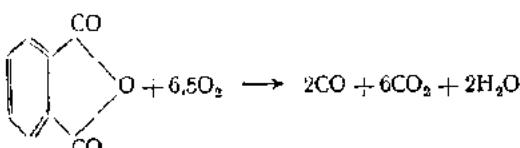
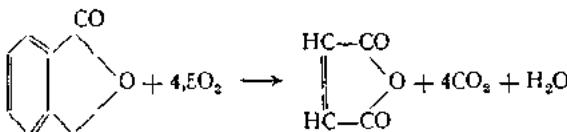
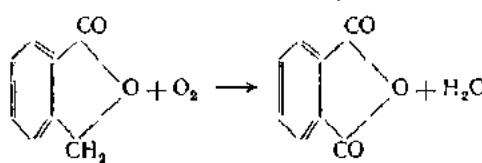
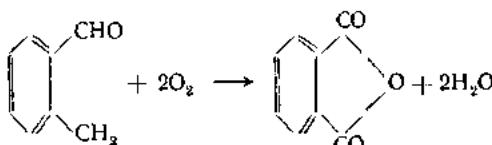
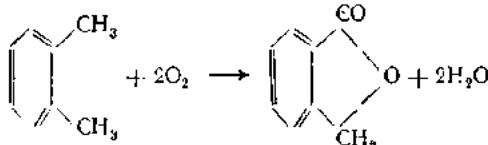
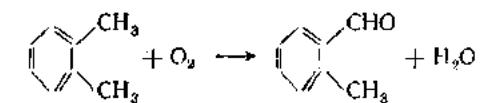
распределительной решетки форсункой впрыскивают жидкий нафталин. Массовое соотношение нафталин/воздух — 1 : 12 (область взрывобезопасных концентраций). Температура реакции отводится с помощью охлаждающих элементов, установленных в слое катализатора. При выходе из реактора газ проходит фильтры, улавливающие захваченные потоком частицы катализатора, и поступает на стадию конденсации фталевого ангидрида (2) и вымораживания (3). Условия извлечения фталевого ангидрида в данном процессе наиболее благоприятны, так как концентрация ангидрида в газе относительно высока. Сырой фталевый ангидрид проходит химическую очистку и дистилляцию под вакуумом (6).

Получение фталевого ангидрида из *o*-ксилола. В последние годы *o*-ксилол стал широко использоваться в промышленности как сырье для производства фталевого ангидрида и, вероятно, будет постепенно вытеснять нафталин.

Основная реакция:



Промежуточные и побочные реакции:



Окисление *o*-ксилола во фталевый ангидрид проводится на ванадийсодержащих катализаторах. Так, применяются низкотемпературный ванадиевый катализатор, содержащий серу, или высокотемпературный окиснованадиевый катализатор на непористом носителе. Однако катализаторы этого типа недостаточно селективны (выход составляет 55–65%, а производительность 100 кг ангидрида/(м³·катализатора·ч)). В последнее время нашли применение более эффективные ванадий-титановые катализаторы на носителях. Этот тип катализатора используется в разных странах. Различия между отдельными марками обусловлены методом приготовления катализатора и модифицирующими добавками. Выход фталевого ангидрида на этих катализаторах составляет 70–75% в расчете на пропущенный *o*-ксилол при практически полной конверсии, а производительность колеблется от 180 до 300 кг/(м³·катализатора·ч).

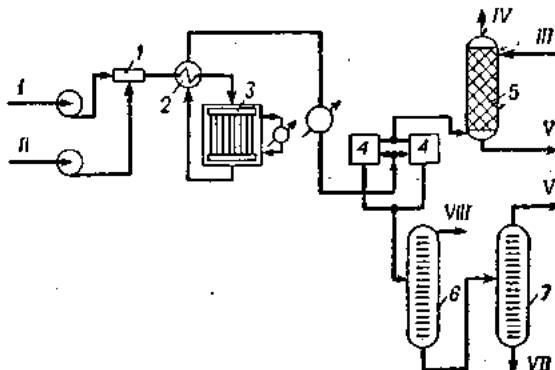


Рис. 6.31. Схема производства фталевого ангидрида из *o*-ксилола (фирма BASF):

I — смеситель; 2 — теплообменник; 3 — контактный аппарат; 4 — конденсаторы-вымораживатели; 5 — водный скруббер; 6 — ректификационная колонна; 7 — колонна исчерпывающей дистилляции.

I — *o*-ксилол; II — воздух; III — вода; IV — отходящие газы; V — водный раствор кислот; VI — фталевый ангидрид; VII — высококипящие компоненты; VIII — легкокипящие компоненты.

Фирма BASF разработала процесс окисления *o*-ксилола в контактном аппарате с неподвижным слоем катализатора (рис. 6.31). Воздух и *o*-ксилол подаются в смеситель I; содержание *o*-ксилола в смеси достигает 0,8–0,9% (об.) — ниже нижнего предела взрываемости. Рабочая смесь проходит теплообменник 2 и поступает в контактный аппарат 3 на катализатор. При 370–400 °C и объемной скорости подачи 1,0–1,3 с⁻¹ *o*-ксилол окисляется кислородом воздуха на 70–75% (мол.) во фталевый ангидрид, на 5–8% (мол.) в малениновый ангидрид и на 20–22% (мол.) в CO и CO₂. Производительность 1 м³ катализатора достигает 200–300 кг в 1 ч. Темпера реакции используется для получения пары низкого и высокого давления. Фталевый ангидрид выделяется из газового потока в конденсаторах-вымораживателях 4, охлаждаемых маслом. Малениновый ангидрид улавливается водой в скруббере 5 в виде малениновой кислоты. В установках небольшой мощности (до 30–40 тыс. т/год) экономически нецелесообразно выделение малениновой кислоты в виде ангидрида как товарного продукта. Поэтому большинство технологических схем предусматривает нейтрализацию и уничтожение водных растворов малениновой кислоты. Фталевый ангидрид-сырец подвергается химической обработке и вакуумной ректификации в колонне 6, кубовый остаток которой проходит стадию исчерпывающей дистилляции 7 с целью более глубокого извлечения фталевого ангидрида.

Фирмы Rhone-Poulenc и St. Gobain разработали процесс, где стадию окисления ксилоловоздушной смеси проводят на неподвижном слое катализатора при концентрации *o*-ксилола 1,2% (об.) в воздухе (область взрывоопасных концентраций). Безопасность процесса обеспечивается созданием высоких линейных

скоростей газового потока. Этот процесс экономически выгоден, так как имеет повышенную производительность и более благоприятные условия для выделения фталевого ангидрида из реакционных газов.

Гуревич Д. А. Фталевый ангидрид. М., «Химия», 1968. 232 с.

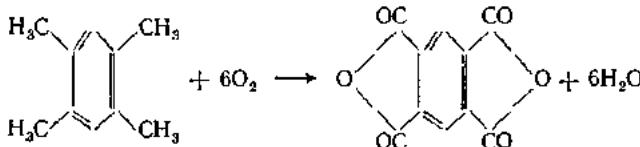
Хим. пром. за рубежом, 1974, № 8, с. 93.

Hydrocarb. Process., 1969, v. 48, № 11, p. 217—219.

Получение пиromеллитового диангидрида

Пиromеллитовый диангидрид (ангидрид 1,2,4, 5-бензолятетракарбоновой кислоты) используется для синтеза термостойких полимеров типа полиимидов. Его получали жидкокомпозитным окислением дурола в среде уксусной кислоты под давлением кислородом воздуха при 125—275 °C.

В 1970 г. фирма Princeton (США) разработала промышленный процесс производства пиромеллитового диангидрида парофазным окислением дурола кислородом воздуха над окиснованадиевым катализатором с выходом около 50% в расчете на пропущенный дурол:



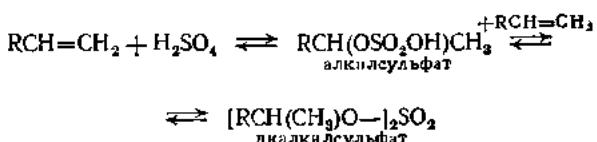
Содержание дурола в воздухе составляет 0,5% (об.). Окисление осуществляется на неподвижном слое катализатора в многотрубчатых контактных аппаратах. Схема выделения и очистки пиромеллитового диангидрида сложна вследствие того, что при окислении образуется большое количество продуктов. Очистку диангидрида проводят дробной кристаллизацией, так как чистота пиромеллитового диангидрида имеет важное значение при получении термически стойких полиимидов.

7. ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ, ЭТЕРИФИКАЦИИ И ГИДРОЛИЗА

7.1. Сернокислотная гидратация олефинов $C_2 - C_4$

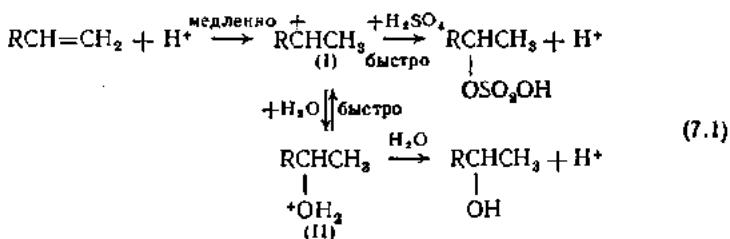
Физико-химические основы метода

Сернокислотная гидратация олефинов (алкенов) является обратимым процессом, в котором серная кислота одновременно играет роль катализатора и реагента:



При умеренных температурах реакция практически необратима, но при нагревании равновесие смещается влево, причем в наибольшей степени для изо-олефинов.

Образование алкилсульфата является реакцией электрофильного замещения и протекает по правилу Марковникова. Поэтому сернокислотной гидратацией олефинов с числом углеродных атомов больше 2 могут быть получены только вторичные и третичные спирты. Лимитирующей стадией реакции является образование карбкатиона (I) в результате присоединения протона к молекуле олефина:



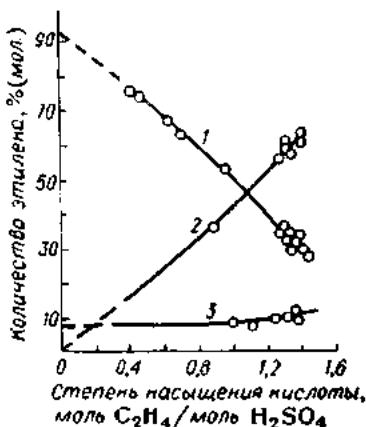
Часть олефинов находится в «гидратной форме», т. е. в виде ионов аллоксона (II). При разбавлении продуктов реакции водой «гидратная форма» почти мгновенно на ходу разлагается с выделением спирта или эфира. При гидролизеmono- и диалкилсульфатов спирт выделяется очень медленно, даже при повышенной температуре.

Содержание этилена, связанного в гидратный комплекс, мало зависит от степени насыщения им серной кислоты (рис. 7.1). Это означает, что в единицу времени на образование гидратной формы этилена расходуется приблизительно такое же количество воды, какое приходится на долю серной кислоты, вступившей в реакцию с этиленом за тот же отрезок времени. Вследствие этого на всем протяжении процесса концентрация серной кислоты, не вступившей в реакцию, сохраняется без изменения.

Скорость процесса, в соответствии с механизмом реакции (7.1) зависит от концентрации кислоты и коррелируется с кислотностью среды h_0 по Гаммету:

$$r = k C_{\text{ол}} h_0 \quad (7.2)$$

где k — константа скорости реакции; $C_{\text{ол}}$ — концентрация олефина.



Поэтому небольшое изменение высоких концентраций серной кислоты резко сказывается на скорости поглощения олефинов. Так, при прочих равных условиях этилен поглощается 97,5%-ной H₂SO₄ в 1,7 раза быстрее, чем 96,5%-ной.

Одновременно в системе протекает ряд побочных реакций — образование дикарбонильных соединений в результате диспропорционирования алкилсульфатов:

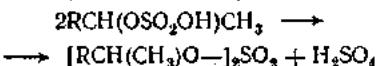
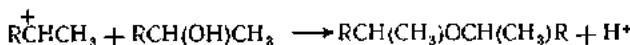


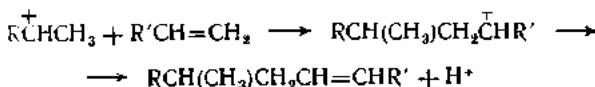
Рис. 7.1. Распределение связанного этилена в продуктах реакции ([H₂SO₄]₀ = 97,5% (масс.), t = 80 °C);

1 — в этилсульфате; 2 — в диэтилсульфате; 3 — в гидратном комплексе.

образование простых эфиров:



полимеризация олефинов:



образование кислородсодержащих продуктов, например, сультонов при окислении слефинов серной кислотой.

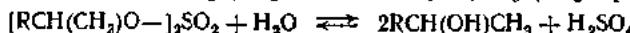
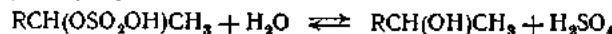
Скорость взаимодействия олефинов с серной кислотой возрастает при переходе от этилена к высшим углеводородам, достигая максимума для пентенов и гексенов. В соответствии с карбкатионным механизмом процесса наиболее высокой реакционной способностью обладают изоолефины (табл. 7.1).

Таблица 7.1
Относительные скорости реакций олефинов C₂—C₆
с серной кислотой

Олефины	Концентрация кислоты, % (масс.)		
	79	87	96,8
Этилен	—	0,003	0,003
Пропилен	1	1	1
1-Бутен	1,5	1,7	3,2
2-Бутен	2,0	3,7	—
2-Метилпропен (изобутен)	—	170	—

При увеличении скорости гидратации возрастает склонность олефинов к полимеризации. Наибольший выход побочных полимерных продуктов наблюдается при взаимодействии изоолеинов $C_6 - C_8$ с серной кислотой.

Второй стадией процесса превращения олефинов в спирты является гидролиз моно- и диалкилсульфатов:

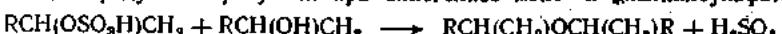


На этой стадии серная кислота также играет роль катализатора. В условиях гидролиза наиболее устойчивы диалкилсульфаты. Стабильностьmonoалкилсульфатов, образованных различными олефинами, изменяется в широких пределах. Чем труднее олефин реагирует с серной кислотой, тем устойчивее в условиях гидролиза образованный им алкилсульфат. При гидролизе этил- и пропилсульфата температура процесса составляет не менее 100°C , а втор-бутилсульфат гидролизуется с образованием метилэтилкарбоната уже при 5°C . Олеофены C_4 и C_6 , содержащие третичный атом углерода, под действием 60—70%-ной H_2SO_4 превращаются непосредственно в третичные спирты, так как соответствующие алкилсульфаты в этих условиях легко гидролизуются.

Основной побочной реакцией при гидролизе алкилсульфатов является образование простых эфиров:



Те же продукты образуются при алкоголизе моно- и диалкилсульфатов:



Одновременно могут протекать реакции разложения алкилсульфата на серную кислоту и исходный олефин или его полимеры. Возможна также дегидратация спирта с образованием исходного олефина.

Взаимодействие олефинов с серной кислотой — гетерофазный процесс, на скорость которого существенно влияет внутридиффузионное торможение при переходе олефина из углеводородной фазы в кислотную. Определяющими показателями процесса являются интенсивность контакта углеводорода и кислоты, температура, концентрация кислоты и парциальное давление (или концентрация) олефина. Реакционная способность олефинов $C_2 - C_4$ изменяется в весьма широких пределах (табл. 7.1), поэтому для каждого олефина подбираются соответствующие условия реакции.

На рис. 7.2 показано влияние концентрации серной кислоты на степень насыщения ее этиленом и пропиленом. Для этилена минимально допустимая массовая концентрация кислоты 95%, так как при меньшей концентрации скорость поглощения резко снижается. Однако из-за значительного расхода олеума на укрепление отработанной кислоты целесообразно повышать концентрацию исходной кислоты сверх 98%. Применяя концентрацию (97—98%), можно достичь требуемой по условиям технологии степени насыщения (0,6—1,2 моль $C_2H_6/\text{моль } H_2SO_4$) за 1,25—3 ч.

В начальный период абсорбции 80%-ная H_2SO_4 поглощает пропилен почти в 1,5 раза быстрее, чем 70%-ная. Однако с повышением степени насыщения различие в скорости поглощения почти исчезает. Поэтому на абсорбцию целесообразно подавать 70%-ную кислоту (насыщение 0,6—0,7 моль $C_3H_8/\text{моль } H_2SO_4$). Снижение концентрации кислоты от 80 до 70% уменьшает выход полимеров и в значительной мере упрощает процесс упаривания, так как кислота может подвергаться концентрированию без предварительной очистки.

Скорость поглощения олефинов возрастает при увеличении температуры, однако одновременно увеличивается выход побочных полимерных продуктов. Для поддержания оптимального температурного режима необходимо предусмотреть эффективный отвод теплоты реакции. Тепловой эффект процесса зависит от природы олефина, концентрации кислоты и степени насыщения последней.

олефинами. В среднем для олефинов C_2 — C_4 он составляет 66—88 кДж/моль. На практике сульфатирование газообразных олефинов протекает в переходной области (между кинетической и диффузционной) и характеризуется небольшой энергией активации (21—42 кДж/моль).

Сырьем для производства спиртов служат как чистые олефины, так и парафин-олеиновые фракции, содержащие 10—50% непредельных углеводородов. В этом важное преимущество сернокислотного метода перед прямой гидратацией олефинов. В соответствии с уравнением (7.2), скорость реакции линейно зависит от концентрации олефина, а для газообразных олефинов — от парциального давления. Из-за плохой растворимости олефинов в серной кислоте и хорошей в алкилсульфатах наблюдается более сложная зависимость: скорость реакции в начальный период, несмотря на высокую концентрацию олефина, минимальна.

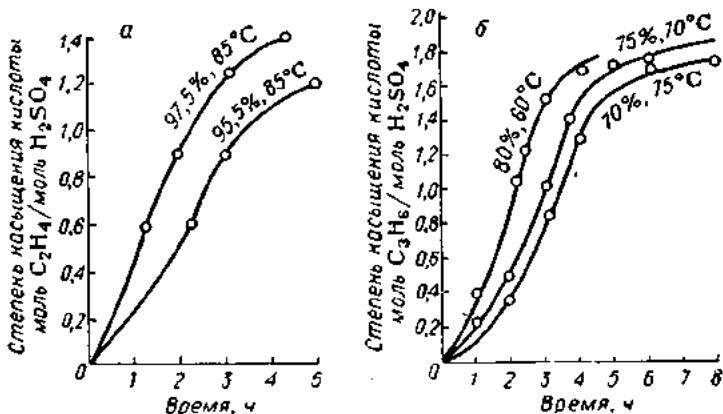


Рис. 7.2. Зависимость степени насыщения кислоты этиленом (а) и пропиленом (б) от ее массовой концентрации:

парциальное давление этилена 1,6—1,6; пропилена — 0,68 МПа; скорость подачи этилена 0,03; пропилена — 0,035 м/с.

Поскольку склонность олефинов к полимеризации возрастает с увеличением молекулярной массы, технические фракции, используемые для синтеза спиртов, должны быть тщательно очищены от примесей высших олефинов. Последние вовлекают в полимеризацию и низший олефин, который самостоятельно в данных условиях обычно не полимеризуется. Особенно важна очистка этан-этиленовой фракции, так как сульфатирование этилена протекает в наиболее жестких условиях. Загрязнение серной кислоты полимерными продуктами препятствует ее дальнейшему использованию. В связи с этим содержание пропилена в этан-этиленовой фракции не должно превышать 0,1%, а содержание бутадиена в бутан-бутеновой фракции при получении вторичного спирта — 0,3—0,5%.

Условия синтеза различных алкилсульфатов изменяются в широких пределах (табл. 7.2).

Для синтеза низших алкилсульфатов из газообразных олефинов C_2 — C_3 используют тарельчатые и барботажные реакторы.

Выход спирта при гидролизе алкилсульфатов определяется соотношением вода/алкилсульфат, температурой в зоне реакции и временем контакта. Степень разбавления алкилсульфата водой выбирается с учетом следующих факторов: при небольшом разбавлении образуется концентрированная кислота, интенсивно катализирующая побочные реакции с образованием эфиров и исходных олефинов, а при большом избытке воды резко возрастают расходы на концентрирование отработанной серной кислоты. Для наиболее полного протекания гидролиза алкилсульфат предварительно тщательно смешивают с водой в соотношении примерно 1 : 1 по объему, затем смесь подогревают острым паром до 70—100 °C.

Таблица 7.2

**Примерные условия синтеза алкилсульфатов
из олефинов C₂—C₄**

Олефин	Концентрация исходной серной кислоты, % (масс.)	Температура, °С	Давление, МПа
Этилен	96—98	65—75	2,5
Пропилен	70—75	65—70	0,8
Бутены	85	45	0,3—0,4
2-Метилпропен (изобутилен)	65	30	0,3—0,4

(в зависимости от природы исходного олефина), в пары спирта быстро отводят из зоны реакции. Спирто-водный конденсат содержит обычно 18—35% спирта.

Ионы алкилсульфаты гидролизуют водным раствором аммиака. При концентрировании полученного водного раствора сульфата аммония образуется сульфатное удобрение стандартных качеств.

Обычно гидролиз проводят в тарельчатых колоннах, в верхнюю часть которых подается разбавленный водой алкилсульфат, а снизу барботируют водяной пар.

**Получение этилового, изопропилового
и втор.-бутилового спиртов**

Технологическая схема производства этилового спирта методом сернокислотной гидратации этилена изображена на рис. 7.3. Углеводородная фракция, содержащая 50—60% этилена, 40—48% этана и приблизительно 1% примесей, подается компрессором под давлением 2,5 МПа в нижнюю часть тарельчатого реактора-абсорбера 1, орошающего 96—98%-ной H₂SO₄. В реакторе поддерживается температура 65—75 °С. Теплота абсорбции снимается трубчатыми водяными холодильниками, установленными на каждой тарелке. Для отделения от брызг жидкости газовый поток проходит через насадку, расположенную в верхней части реактора, и на выходе из реактора дросселируется до давления 0,7—0,8 МПа. Затем отходящий газ промывается водой и нейтрализуется 5—10%-ной щелочью в скрубберах 7. После осушки нейтрализованный газ, содержащий более 90% C₂H₆ и 2—4% C₂H₄, направляется на установку пиролиза.

Раствор, содержащий этилсерную кислоту, диэтилсульфат и непрореагировавшую серную кислоту, из нижней части реактора 1 поступает в холодильник 2, там охлаждается до 50 °С, дросселируется до 0,7—0,9 МПа и направляется в гидролизер 3, где смешивается в инжекторе с водой, отделенной при ректификации этилового спирта. Гидролиз этилсульфатов проводится при 0,2 МПа и 95—100 °С. В результате снижения давления и повышения температуры из раствора выделяются газы, которые вместе с парами диэтилового эфира выводятся из верхней части гидролизера 3 и присоединяются к потоку газа из абсорбера 1.

Жидкость, выходящая из нижней части гидролизера 3, содержит воду, серную кислоту, этиловый спирт, диэтиловый эфир, непрервращенные этилсульфаты и незначительное количество растворенных газов. Этот поток поступает на верхние тарелки отпарной колонны 4, в нижнюю часть которой подается острый пар. В колонне 4 завершается гидролизmono- и диэтилсульфатов. Одновременно из жидкости отгоняются спирт, эфир и часть водяных паров. Отходящую из колонны парогазовую смесь подают в нейтрализационно-отпарную колонну 5, где обрабатывают 5%-ной щелочью и направляют через холодильник 2 в сепаратор 6 для отделения растворенных газов. После сепаратора спирт-сырец (30—40% C₂H₅OH) охлаждают и подают на ректификацию. Газы из сепаратора после промывки выбрасывают в атмосферу.

Из куба колонны 4 отводят 45—47%-ную H₂SO₄, которую после очистки от смолистых продуктов полимеризации упаривают и возвращают в производство.

Процесс характеризуется следующими расходными показателями, т продукта на 1 т 100%-ного этилового спирта:

Этилен (100%-ный)	0,75
Едкий натр (42%-ный)	0,04
Серная кислота (олеум)	1,15

Энергетические расходы в значительной мере зависят от конкретных условий.

Сернокислотная гидратация пропилена осуществляется по аналогичной схеме. Пропан-пропиленовая фракция под давлением 1,8–1,9 МПа поступает в нижнюю часть абсорбера — полой колонны барботажного типа. Абсорбер орошается 70%-ной H_2SO_4 . Для снятия теплоты реакции применяют циркуляцию

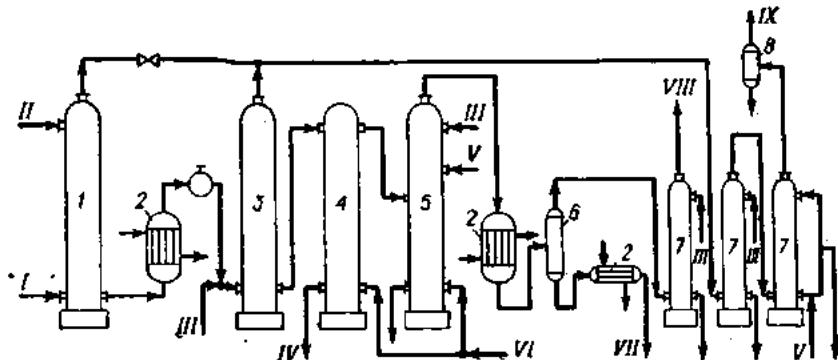


Рис. 7.3. Схема синтеза этилового спирта методом сернокислотной гидратации этилена:

I — реактор-абсорбер; 2 — холодильник; 3 — гидролизер; 4 — отпарная колонна; 5 — нейтрализационно-отпарная колонна; 6 — сепаратор; 7 — скруббера; 8 — брызголовители;
I — этан-этиленовая фракция; II — 96–98%-ная серная кислота; III — вода; IV — отработанная кислота на упаривание; V — щелочь; VI — острый пар; VII — спирт-сырец; VIII — газ в атмосферу; IX — газ на пиролиз.

изопропилсерной кислоты, охлаждаемой в наружном холодильнике. В зоне реакции температура не превышает 65–70 °С. Пропан-пропиленовая фракция отводится из верхней части абсорбера, пропускается через два последовательно соединенных скруббера, в которых промывается водой и щелочью, и направляется в цех пиролиза. Полученная изопропилсерная кислота (экстракт) из нижней части абсорбера после смешения с водой в специальном инжекторе поступает в гидролизно-отпарную колонну, работающую при атмосферном давлении. Отогнанная острым паром кислая спирто-водная смесь нейтрализуется раствором едкого натра, проходит через сепаратор-сольеделитель, конденсируется и попадает в сборник. Там она расслаивается на спирто-водный конденсат и полимерно-эфирную фракцию, которые направляются на ректификацию. Выделенный динизопропиленовый эфир применяют в качестве растворителя, а полимеры либо скигают, либо после дополнительной очистки используют как компоненты автомобильного бензина. Из нижней части колонны 3 выводится отработанная 40%-ная H_2SO_4 . После упаривания и смешения со 100%-ной H_2SO_4 она возвращается в производство.

Баланс этилена и пропилена в процессе сернокислотной гидратации распределяется следующим образом, %:

	Этилен	Пропилен
Переходит в спирт	85	85
Превращается в эфир	7	9,5
Полимеризуется	3	2,5
Теряется с отходящими газами, кислотой и промывной водой	5	3
Итого	100	100

В начале 70-х годов в Японии разработан перспективный метод получения изопропилового спирта, который непосредственно выделяется из экстракта при отдувке потоком газа.

Распределение компонентов в экстракте, в основном, определяется равновесием в системе: изопропиловый спирт — моноизопропилсульфат — серная кислота (табл. 7.3). При температуре выше 50 °C равновесие устанавливается настолько быстро, что моноизопропилсульфат быстрее превращается в спирт, чем последний удаляется из раствора. Изопропиловый спирт образует межмолекулярные связи с серной кислотой, вследствие чего существенно снижается давление его паров. Добавление небольшого количества воды к экстракту увеличивает давление паров спирта и соответственно повышает его выход.

Таблица 7.3

Распределение компонентов в сернокислотно-пропиленовом экстракте (мольное отношение $C_3H_8O/H_2SO_4 = 1,4$; $[H_2SO_4] = 75\%$ (масс.), 60 °C)

Компоненты	Концентрация, ммоль/м³	Выход в расчете на поглощенный пропилен, % (мол.)
Изопропиловый спирт	6,08	68,2
Дизопропиловый эфир	0,32	3,6
Моноизопропилсульфат	2,38	26,6
Дизопропилсульфат	0,14	1,6
Серная кислота	4,05	—

Экстракт, к которому предварительно добавлено небольшое количество воды, вводят в верхнюю часть многоступенчатой десорбционной колонны, где смесь паров воды и спирта отдувают движущимся снизу потоком газа — пропан-пропиленовой фракцией. Верхняя часть колонны служит зоной выделения спирта, а нижняя — зоной концентрирования кислоты. В качестве десорбирующего агента помимо углеводородов C_3 можно использовать любой газ, не конденсирующийся при данных условиях.

На пилотной установке производительностью 0,5 т спирта в сутки, на которой в качестве многоступенчатого десорбера применялась насадочная колонна, были получены следующие результаты:

Концентрация отходящей серной кислоты	>70% (масс.)
Выход спирта на поглощенный пропилен	80—90% (мол.)
Выход дизопропилового эфира	4—7% (мол.)
Количество отдувающего газа, приведенное к нормальным условиям (на 1 т спирта)	1300—1600 м³

Концентрация отходящей серной кислоты зависит от числа тарелок десорбционной колонны, количества отдувающего агента и температуры процесса. В оптимальных условиях эта величина составляет приблизительно 70%, что позволяет возвращать отработанную кислоту в абсорбер без регенерации и концентрирования. Существенно, что наиболее агрессивная разбавленная серная кислота находится только в верхней части десорбера.

Количество воды, добавляемой к экстракту, колеблется от 20 до 30 объемов на 100 объемов экстракта. Стадия абсорбции пропилена проводится в обычной барботажной колонне при 60—70 °C. Отдувка спирта осуществляется при 80 °C.

Исключение стадии гидролиза изопропилсульфата значительно упрощает технологию и снижает стоимость изопропилового спирта.

Получение вторичного спирта сернокислотной гидратацией углеводородной фракции, содержащей бутан и бутены, является первой стадией процесса производства метилэтилкетона. Поглощение бутенов осуществляется противотоком в две ступени 85%-ной H_2SO_4 (рис. 7.4). В качестве реакторов используются изотермические бессальниковые автоклавы с герметичным электромагнитным

призводом винтовой мешалки. Реакция бутенов с серной кислотой протекает при 45 °С и давлении около 1 МПа. Двухступенчатый противоток обеспечивает наиболее полное поглощение бутенов и максимальную селективность процесса. Гидролиз бутилсульфата проводится по обычной схеме.

Выход спирта в расчете на пропущенные бутены зависит от их содержания в углеводородном сырье. При повышении массовой концентрации бутенов во фракции от 18,0 до 34,6% выход *втор*-бутилового спирта возрастает от 81,5 до 91,4% (мол.).

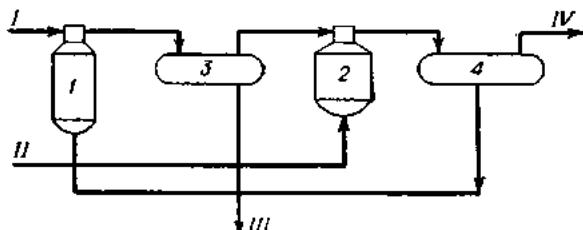


Рис. 7.4. Схема реакторного узла установки получения *втор*-бутилового спирта:
1, 2 — реакторы; 3, 4 — отстойники;
I — фракция C₄; II — 85%-ная серная кислота; III — бутилсульфат на гидролиз; IV — отработанная фракция C₄.

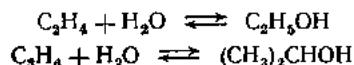
Если применять в качестве сырья C₄-фракцию, содержащую бутены нормального и изостроения, то две последовательно включенные установки типа приведенной на рис. 7.4, могут быть использованы для совместного получения *втор*- и *трет*-бутиловых спиртов. В первой установке углеводородная фракция обрабатывается 65%-ной H₂SO₄ при 32 °С и давлении 1 МПа. В этих условиях сульфатируется один изобутилен. Освобожденная от изобутилена фракция поступает во вторую установку, где бутены взаимодействуют с 85%-ной H₂SO₄. Изобутилсерная и бутилсерная кислоты перерабатываются раздельно.

Сернокислотная гидратация олефинов долго была основным методом получения спиртов. Однако серьезные недостатки процесса — необходимость использования больших количеств серной кислоты и ее последующего укрепления — стимулировали разработку процессов прямой гидратации олефинов.

7.2. Прямая гидратация низших олефинов

Физико-химические основы метода

Реакции прямой гидратации этилена и пропилена с образованием этилового и изопропилового спиртов



обратимы и протекают с выделением тепла. Термовой эффект реакции гидратации этилена при стандартных условиях, определенный разными авторами, равен 40—46 кДж/моль, а гидратации пропилена — почти 56 кДж/моль.

Относительно малые величины константы равновесия обуславливают проведение газофазных процессов под давлением, а низкий выход спирта вызывает необходимость рециркуляции непрореагированного олефина. Константа равновесия реакции уменьшается с ростом температуры.

Уравнение для вычисления константы равновесия K_p:

$$\lg K_p = \frac{2093}{T} - 6,304 + \left(\frac{103}{T} - \frac{62,5 \cdot 10^3}{T^2} \right) P$$

где Р — давление в системе, МПа, T — температура, К.

Равновесная степень превращения пропилена в изопропиловый спирт при различных температурах и соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_6$ при повышении давления от атмосферного до 1 МПа возрастает от 2,8 до 20,2%. При большем давлении и сохранении условий газофазности процесса эта величина не превышает 25%.

Процесс прямой гидратации олефинов может быть осуществлен как в чисто газовой фазе, так и в смеси газовой и жидкой фаз, что диктуется особенностями используемого катализатора. Водостойкие катализаторы, допускающие наличие значительных количеств воды в жидкости и газе позволяют вести процесс в смешанной фазе. Однако в промышленной практике широкое внедрение получили только газофазные процессы.

При прямой гидратации олефинов применяются катализаторы на основе минеральных кислот и их солей и на основе окислов тяжелых металлов и гетерополикислот.

Фосфорная кислота — наиболее активный и селективный катализатор прямой гидратации олефинов. Кремнийсодержащие соединения, используемые в качестве носителей, образуют с фосфорной кислотой сложные системы, в которых кислота в значительной части химически связана с веществами, входящими в состав носителя.

В присутствии катализаторов, приготовленных путем пропитки пористых носителей фосфорной кислотой, катализ осуществляется в пленке этой кислоты, находящейся на поверхности носителя в жидком состоянии. На скорость протекания реакции большое влияние оказывает пористая характеристика носителя, которая определяет два фактора: общее содержание кислоты в реакционном объеме и величину поверхности пленки нанесенной фосфорной кислоты, доступную для разыгрывающих молекул. Лучшие образцы силикагеля для процесса прямой гидратации этилена имеют удельный объем пор $(1 \div 2,2) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$, а удельную поверхность $(0,2 \div 0,6) \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Скорость реакции повышается с ростом парциального давления олефина; такое же действие оказывает парциальное давление водяных паров, но до некоторого предела. Объясняется это тем, что пленка фосфорной кислоты на носителе абсорбирует воду из газовой фазы и при повышении давления водяных паров концентрация фосфорной кислоты снижается.

В мировой практике производства спиртов прямой гидратацией этилена и пропилена используются следующие промышленные кремнийсодержащие носители:

1. Гранулированный крупнопористый силикагель, модифицированный гидротермальной обработкой (ТУ 3810229—74).
2. Модифицированный носитель на базе инфузорной земли (целит 408 → 410, США).
3. Монтмориллонитсодержащий алюмосиликат, активированный соляной кислотой (ФРГ).
4. Силикагель с большим объемом пор (Grade-57, США).

Получение спиртов методом прямой гидратации

Осуществляемые в газовой фазе при малой степени превращения за проход процессы прямой гидратации олефинов характеризуются большими расходами рециркулирующих потоков. Способ рекуперации тепла обратного потока существенно отражается на экономике производства. Исходную парогазовую смесь можно приготовить по двум схемам: с использованием пара высокого давления 10 МПа (рис. 7.5) и с применением трубчатой печи (рис. 7.6). По первой схеме работают установки в СССР, а по второй — многие зарубежные установки. В последние годы на ряде установок Западной Европы применяется несколько видоизмененная схема, предусматривающая использование готового пара высокого давления при гидратации этилена. В этом процессе рециркулирующий газ смешивается со свежим этиленом, проходит теплообменники 2, 3 и подогреватель 4, смешивается в заданном соотношении с паром высокого давления и подается в реактор гидратации 5. Подогрев газа в аппаратах 2, 3 производится за счет тепла потока, выходящего из гидрататора, а в аппарате 4 — глухим паром. Реакционная смесь, выходящая из реактора с температурой 300 °C,

нейтрализуется и охлаждается до 240 °C путем впрыска в нее подщелоченного водно-спиртового конденсата, охлаждается до 150 °C в теплообменнике 3, который в утилизаторах 8—9 поступает в сепаратор 10. Газ из сепаратора 10 через теплообменник 2 и холодильник 11 поступает в сепаратор 12, затем в скруббер 13, где из него при температуре 40 °C фуэльной водой отмывается несконденсировавшийся спирт. Водно-спиртовый конденсат из сепараторов 10 и 12 передается в отделение ректификации.

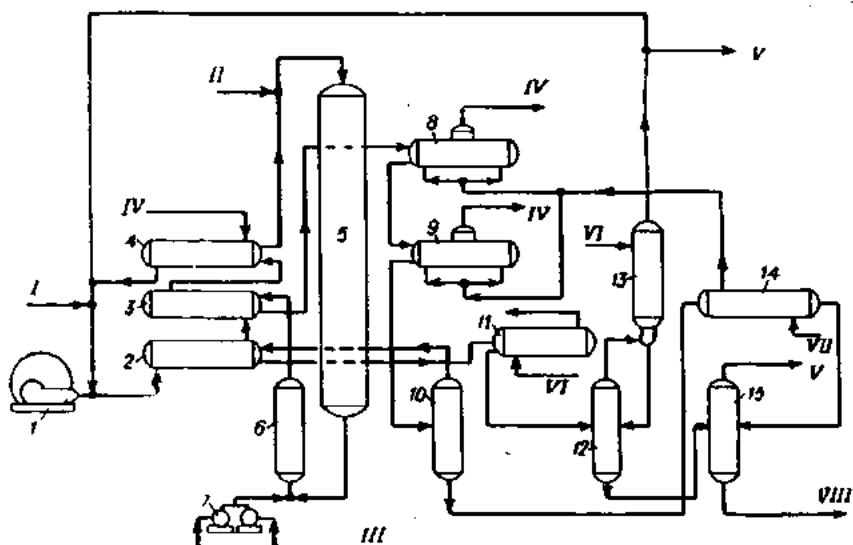


Рис. 7.5. Схема процесса прямой гидратации этилена в этиловый спирт:

I — циркуляционный компрессор; 2, 3 — теплообменники-рекуператоры тепла; 4 — теплообменник-подогреватель; 5 — гидратор; 6 — нейтрализатор; 7 — насос для подачи подщелоченного раствора; 8, 9 — котлы-утилизаторы тепла; 10, 12 — сепараторы высокого давления; 11, 14 — холодильники; 13 — скруббер; 15 — емкости для водно-спиртового конденсата (ВСК); I — свежий этилен; II — пар (10 МПа); III — ВСК со щелочью; IV — пар; V — вода; VI — водяной конденсат; VII — ВСК на ректификацию.

Параметры процесса прямой гидратации этилена:

Температура в слое катализатора, °C	275—300.
Давление, МПа	7,5—8.
Объемная скорость по этилену, ч ⁻¹	2200—2500
Мольное соотношение H ₂ O/C ₂ H ₄	(0,6±0,7)/1
Степень превращения этилена за проход, %	4,2—4,5
Производительность катализатора по спирту, кг/(м ³ кат.·ч)	200

Для сохранения активности катализатора в исходную смесь непрерывно добавляют небольшое количество фосфорной кислоты.

Зарубежные установки, построенные в последнее время, работают при меньшей объемной скорости и средней температуре 260—275 °C. Более мягкий режим обеспечивает более длительную работу катализатора, даже без подпитки фосфорной кислоты. Кроме того, снижение температуры способствует увеличению выхода спирта и уменьшает унос фосфорной кислоты.

Для защиты от коррозии стекки реакторов покрываются медными листами, но при этом регламентируется содержание в исходном сырье ацетилена, который взаимодействует с медью, образуя купрен. Фирма Gibreria-Chemie (ФРГ) предложила использовать облицовку из угольных брикетов.

В настоящее время синтетический этиловый спирт, выпускаемый отечественной промышленностью, не подвергается специальной очистке, так как используется в качестве сырья для производства бутадиена (дивинила). Этиленовая фракция, используемая в процессе прямой гидратации в СССР, характеризуется высоким содержанием ацетилена — до 0,3—0,7% (масс.) и сернистых соединений (12 мг/м³), так как она не подвергается гидроочистке. Концентрация примесей,

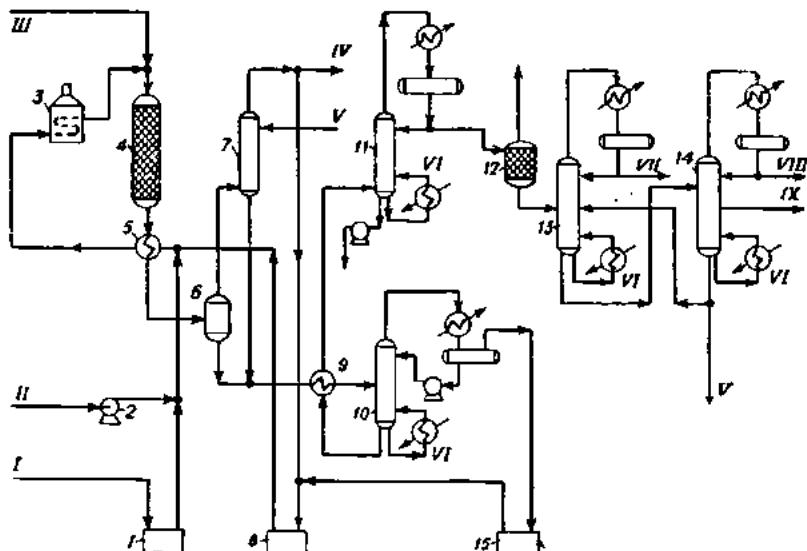


Рис. 7.6. Схема процесса прямой гидратации этилена в этиловый спирт с трубчатой печью и секцией очистки спирта (фирма Industrial Chemical Co., США):

1, 8, 15 — компрессоры; 2 — насос; 3 — печь; 4 — реактор гидратации; 5, 9 — теплообменники; 6 — сепаратор высокого давления; 7 — скруббер; 10 — колонна отпарки эфира; 11, 14 — ректификационные колонны; 12 — реактор гидрирования; 13 — колонна экстрактивной дистилляции;
 I — этилен; II — водный конденсат; III — фосфорная кислота; IV — отдушка; V — вода; VI — пар; VII — полимеры на факел; VIII — легкие фракции на факел; IX — 95%-ный этиловый спирт.

образующихся за счет побочных реакций, зависит от чистоты исходного сырья, от условий реакции и степени очистки циркулирующего этилена.

По мере развития отрасли требования к качеству сырья повышались. Так, по условиям фирмы Gibrigia концентрация этилена в сырье должна быть 97—99% (об.), а содержание ацетилена не должно превышать 0,002%. Тем не менее, при гидратации этилена образуется целая гамма побочных продуктов: ацетальдегид, кротоновый альдегид, диэтиловый эфир, изопропиловый и бутиловый спирты, ацетон, метилэтилкетон и полимеры. Для доведения качества синтетического этанола до уровня пищевого необходима очистка от этих соединений.

Приведенная на рис. 7.6 схема очистки этанола, сочетающая гидрирование и экстрактивную дистилляцию, позволяет получать этанол высокого качества, удовлетворяющий требованиям для пищевого продукта. Водно-спиртовой конденсат из сепаратора высокого давления 6 и этанольного скруббера 7 поступает в колонну 10, где выделяются эфир и углеводороды, которые возвращаются в процесс вместе с рециркулирующим этиленом. Спирт укрепляется в колонне предварительной ректификации 11, а затем подается в реактор гидрирования 12 и в колонну экстрактивной дистилляции 13. Сверху из этой колонны выводятся примеси в виде полимерного масла, а снизу — спирт, который направляется в последнюю ректификационную колонну 14. Остатки легких примесей из колонны 14 сжигают; чистый этанол отбирается в виде бокового потока, а вода выводится снизу и возвращается в процесс.

Прямая гидратация пропилена на фосфорнокислотном катализаторе была осуществлена в промышленности в 60-х годах фирмой Gibernia-Chemie. Технологическая схема процесса аналогична схеме прямой гидратации этилена, но отличается более мягкими условиями реакции (ниже температура и давление), обусловленными большей реакционной способностью пропилена по сравнению с этиленом. Мягкие условия реакции сводят к минимуму потери фосфорной кислоты во время эксплуатации, поэтому длительность работы катализатора не лимитируется уносом кислоты. По данным ВНИИОЛЕФИНа катализатор работает без снижения активности 2000 ч при среднем уносе фосфорной кислоты около 5 г с 1 м³ катализатора в час (в условиях гидратации этилена унос фосфорной кислоты в 100 раз выше).

Наиболее благоприятен для процесса прямой гидратации газожидкостной режим. Фирма Ruipan осуществила процесс в газожидкостной среде в присутствии 60%-ной жидкой H₃PO₄. В отличие от серной фосфорной кислоты практически нелетучая при 150—200 °C. Поэтому применение жидкой фосфорной кислоты вместо серной исключает отравление атмосферы вредными газовыми выбросами. Водный раствор 60%-ной H₃PO₄ является высокоактивным катализатором гидратации пропилена в изопропиловый спирт. Он стабилен в работе и не образует смолистых и полимерных соединений. Выход спирта составляет 629 кг на 1 м³ реакционного объема.

Промышленные процессы прямой гидратации пропилена осуществляются при 2,5—4 МПа и температуре 150—200 °C. По данным ВНИИОЛЕФИНа при 2,5—3 МПа и 190—200 °C достигается степень превращения пропилена за прокат 5,3—6% при производительности катализатора по спирту 200—260 кг/(м³ кат.·ч).

Мягкие условия усиливают селективность данного процесса по сравнению с процессом сернокислотной гидратации этилена. Селективность превращения пропилена в изопропиловый спирт составляет 98,5%. К пропиленовой фракции, используемой в качестве сырья, при прямой гидратации предъявляют более жесткие требования, чем при сернокислотной. В соответствии с требованиями зарубежных фирм, содержание пропилена в сырье должно быть 99%, содержание сернистых — не выше 0,002%.

7.3. Прямая гидратация олефинов и дегидратация спиртов в присутствии ионообменных смол

Физико-химические основы метода

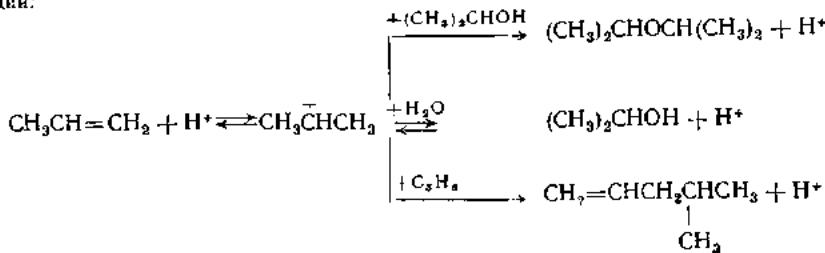
Основным преимуществом ионитов по сравнению с твердыми кислотными катализаторами прямой гидратации олефинов является возможность проведения реакции при более низкой температуре. Сильнокислые ионообменные смолы создают высокую концентрацию H⁺-ионов в зоне реакции, что обеспечивает достаточно высокую скорость реакции при умеренных температурах и увеличивает производительность катализатора по спирту.

Получение изопропилового спирта гидратацией пропилена на сульфокатионите

С 1972 г. Фирма Deutsche Texaco (ФРГ) эксплуатирует крупную установку прямой гидратации пропилена на сильнокислом сульфокатионите, матрица которого представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола. Выход изопропилового спирта в значительной мере определяется степенью структурирования органической матрицы, удельной поверхностью и распределением размеров пор ионита.

Гидратация пропилена на сульфокатионите протекает через стадию образования промежуточного карбкатиона, взаимодействие которого с компонентами реак-

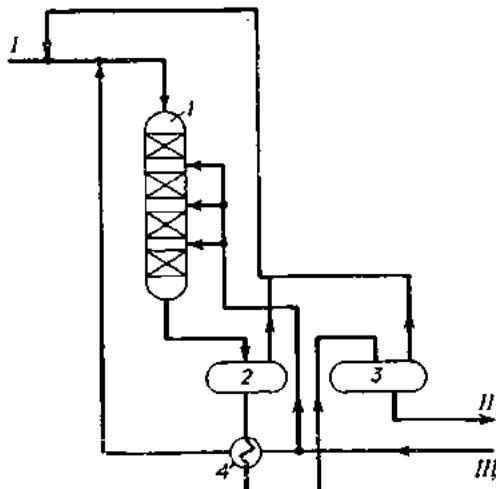
ционной смеси приводит к образованию основного и побочных продуктов реакции:



Образование динизопропилового эфира заметно лишь тогда, когда содержание изопропилового спирта в водной фазе превышает 15% (масс.). Полимеризация пропилена протекает при недостатке воды в системе или при плохом перемешивании

Рис. 7.7. Схема реакторного узла процесса прямой гидратации пропилена на сульфокатионитах:

I — реактор; 2 — сепаратор высокого давления; 3 — сепаратор низкого давления; 4 — теплообменник; I — пропан-пропиленовая фракция; II — жидкую фазу на нейтрализацию и разделение; III — обессоленая вода.



потоков в реакторе. Скорости обеих побочных реакций резко возрастают с повышением температуры. Одновременно усиливается десульфирование катализатора, и катионит необратимо утрачивает катализическую активность. Поэтому температура реакции не должна превышать 130—150 °С.

Технологическая схема процесса представлена на рис. 7.7. Пропан-пропиленовая фракция, содержащая 75—93% C_3H_8 , вместе с потоком обессоленной воды нагревается в теплообменнике 4 и пропускается сверху вниз через реактор I, заполненный сульфокатионитом. Оптимальное мольное соотношение вода/этилен составляет 12,5—15,0. В зависимости от содержания пропилена в углеводородной фракции, в реакторе поддерживается давление 6—10 МПа, достаточное, чтобы обеспечить концентрацию олефина в жидкой фазе, необходимую для интенсивного протекания реакции. В реакторе присутствуют две параллельно движущиеся фазы — жидкая (вода и спирт) — и газовая (углеводороды). Жидкая фаза постепенно обогащается изопропиловым спиртом, содержание которого в воде на выходе из реактора достигает 12—15% (масс.). Степень превращения пропилена за проход составляет примерно 75%. Производительность катализатора по спирту зависит от концентрации пропилена в исходном сырье и при ее увеличении от 75 до 92% (масс.) возрастает от 1,3 до 2,1 кмоль/(м³ кат. · ч).

Из нижней части реактора I реакционная масса поступает в сепаратор высокого давления 2, где отделяется большая часть газа, возвращаемая в реактор. После охлаждения жидкую фазу направляется в сепаратор низкого давления 3,

в котором окончательно выделяется растворенный газ, а жидкость затем нейтрализуется раствором едкого натра. Нейтрализованная жидкость направляется в систему ректификации. На первой колонне отгоняется динопропиловый эфир и фракция гексенов. Кубовый продукт колонны поступает на питание колонны азеотропной ректификации, с верха которой отгоняется 80%-ный водный азеотроп изопропилового спирта, разделяемый затем на отдельную колонну в присутствие бензола. Из средней части колонны азеотропной ректификации отбираются небольшие по количеству фракции *трет*-бутилового спирта (продукт гидратации бутенов, присутствующих в виде примесей в углеводородном сырье) и спиртов C_6 (4-метилпентан-2-ол и 4-метилпентан-4-ол), образующихся при гидратации димеров пропилена. Вода из куба колонны возвращается на стадию гидратации пропилена. Предварительно она пропускается через анионитный фильтр, на котором полностью освобождается от ионов SO_4^{2-} , Fe^{3+} , Na^+ . Это обеспечивает стабильную и эффективную работу сульфокатионита в течение 7—8 месяцев. Большая часть воды направляется на смешение с пропан-пропиленовой фракцией, а меньшая — на орошение каждой из секций гидрататора для поддержания в нем требуемого температурного режима.

Гидратация изобутилена и дегидратация *трет*-бутилового спирта

В Советском Союзе разработан и внедрен в промышленность двухстадийный процесс выделения изобутилена из C_4 -фракций, включающий прямую гидратацию изобутилена в *трет*-бутиловый спирт (триметилкарбинол) и дегидратацию полученного спирта. Обе стадии проводятся в присутствии сильнокислого сульфокатионита типа смолы КУ-2. В процесс гидратации не вовлекаются бутены, содержащиеся в C_4 -фракциях, и полученный изобутилен после отделения от непревращенного *трет*-бутилового спирта может быть использован для производства бутилкаучука. Выделенный спирт может применяться также для производства гидроперекиси *трет*-бутила.

Гидратация изобутилена на ионитах протекает по такому же механизму, что и гидратация пропилена (см. с. 231). Повышенная реакционная способность изобутилена позволяет проводить процесс в более мягких условиях: при температуре не выше 90 °С и давлении около 2,0 МПа. Для повышения растворимости изобутилена в воде в реакционную массу вводится полярный растворитель — этилцеллозоль (массовое соотношение вода/растворитель равно 1 : 1), а для создания устойчивой эмульсии вода — изобутилен используется неионогенный эмульгатор — синтанол ДС-10 в количестве 1% от массы воды. Мольное соотношение вода/изобутилен равно 28 : 1.

Технологическая схема процесса выделения изобутилена представлена на рис. 7.8.

Сжиженная C_4 -фракция смешивается с водной шихтой, содержащей этилцеллозоль и эмульгатор, в смесителе 1, и полученная эмульсия пропускается через батарею гидрататоров 2 с объемной скоростью 1,5—2 ч. $^{-1}$ В этих условиях степень превращения изобутилена достигает 92%, выход *трет*-бутилового спирта на превращенный олефин — 98%. Практически единственным побочным продуктом на этой стадии является этил-*трет*-бутиловый эфир этиленгликоля, образующийся при взаимодействии изобутилена с этилцеллозолем. На стадии дегидратации этот эфир полностью разлагается на исходные вещества.

На выходе из реактора 2 реакционная масса дросселируется до давления 0,35—0,4 МПа и поступает в буфер- испаритель 3, в котором испаряются углеводороды C_4 , в том числе и непревращенный изобутилен. Из нижней части буфера 3 раствор *трет*-бутилового спирта в водном этилцеллозолье поступает на питание ректификационной колонны 4, с верха которой отгоняют водный азеотроп спирта вместе с оставшимися легкими углеводородами. Этот поток направляют в колонну 5, погоном которой являются углеводороды C_4 , а кубовым продуктом — водный азеотроп *трет*-бутилового спирта. Кубовый продукт колонны 4, представляющий собой смесь воды, этилцеллозолея и эмульгатора, проходит теплообменники 6 и 7 и поступает в систему ионитных фильтров 8, в которых освобождается от ионов SO_4^{2-} и Fe^{3+} , после чего возвращается на гидратацию.

Водный азеотроп *трет*-бутилового спирта, содержащий 88% (масс.) спирта, из куба колонны 5 подается в дегидрататор 9, состоящий из двух частей: нижней, представляющей собой ректификационную колонну, и верхней, являющейся реактором и загруженной сульфокатионитом. Азеотроп вводится в верхнюю часть ректификационной колонны, в которой происходит отделение воды. На катализатор поступают пары с высокой концентрацией спирта. В слое катализатора поддерживается температура 80—90 °С. Из верхней части аппарата 9 изобутилен вместе с парами непрореагированного спирта и воды поступает в конденсатор 10,

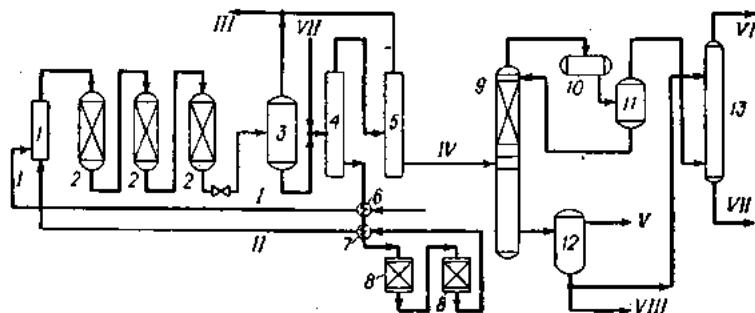


Рис. 7.8. Схема получения чистого изобутилена из технических фракций углеводородов C_4

1 — смеситель; 2 — гидрататоры; 3 — буфер-испаритель; 4, 5 — ректификационные колонны; 6, 7 — теплобменники; 8 — ионитные фильтры; 9 — реактор дегидратации; 10 — конденсатор; 11 — сепаратор; 12 — отстойник; 13 — скруббер; I — C_4 -фракция; II — обессолененная водная шихта; III — отработанная C_4 -фракция; IV — водный азеотроп трет-бутилового спирта; V — C_6H_{10} на сжигание; VI — изо- C_4H_8 на ректификацию; VII — возвраточный спирт; VIII — вода на упарку.

в котором конденсируются вода и спирт. Газожидкостная смесь поступает в сепаратор 11, откуда жидкость возвращается в дегидрататор 9, а газ поступает в скруббер 13. Из куба нижней части аппарата 9 выводится вода и димеры изобутилена. В отстойнике 12 углеводороды откладываются от воды и выводятся из системы. Вода подается на орошение скруббера 13, в котором производится отмыка изобутилен от трет-бутилового спирта. Отмытый изобутилен направляется на ректификацию с последующей азеотропной осушкой.

Степень превращения спирта за проход составляет 40—50%, общее превращение спирта приближается к 100%. Производительность катализатора по изобутилену достигает 150 кг/(м³ кат. · ч) в расчете на набухший катализонт.

7.4. Гидратация ацетилена

Гидратация ацетилена в течение ряда лет являлась основным методом получения ацетальдегида, однако в настоящее время этот процесс вытесняется методами, базирующимися на более дешевом сырье — этилене (см. гл. 6).

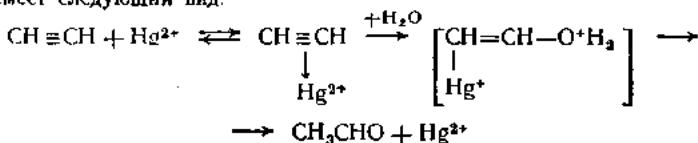
В промышленности используются два метода получения ацеталдегида из ацетилена — гидратация в жидкой фазе в присутствии ртутных катализаторов и парофазная гидратация на фосфатных катализаторах.

Реакция гидратации ацетилены сильно экзотермична (140 кДж/моль) и при низких температурах практически необратима, однако с повышением температуры константа равновесия быстро уменьшается, и выше 360 °С равновесие смещается в сторону разложения ацеталдегида.

Жидкофазная гидратация ацетилена

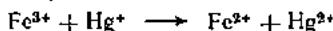
С приемлемой скоростью эта реакция протекает лишь в присутствии катализаторов. Впервые в промышленном масштабе она была реализована в присутствии сульфата двухвалентной ртути (реакция Кучерова). Схема реакций, учитывая

вающая специфические катализитические свойства ртути в превращениях ацетиlena, имеет следующий вид:



Реакция ускоряется с повышением температуры и концентрации серной кислоты, однако одновременно ускоряются альдольная конденсация ацетальдегида и последующие побочные реакции.

Катализатор может дезактивироваться вследствие того, что образующийся ацетальдегид восстанавливает двухвалентную ртуть до одновалентной, а затем и до металлической, окисляясь до уксусной кислоты. Дезактивацию катализатора ускоряют также примеси, содержащиеся в ацетилене, полученным карбидным методом (H_2S , PH_3 , AsH_3 , NH_3 и т. д.). Для предотвращения этого явления (и снижения выхода побочных продуктов) образующийся ацетальдегид отдувают из реакционного объема ацетиленом, подаваемым в некотором избытке. Кроме того, ацетилен тщательно очищают от примесей и в реакционную массу вводят окислители (соли трехвалентного железа, марганца и т. д.), регенерирующие активную форму катализатора:



Для регенерации окислителей часть катализаторной жидкости непрерывно отводят и обрабатывают азотной кислотой. Несмотря на все упомянутые меры, потери ртути в результате восстановления и уноса с продуктами окисления достигают 1,5 кг на 1 т ацетальдегида. Регенерация ртутного шлама связана с большими техническими трудностями.

Жидкофазная гидратация ацетиlena проводится при 75—95 °C в присутствии 10—20% (масс.) серной кислоты и 0,5—1,0% (масс.) ртутного катализатора (в пересчете на HgO).

Технологическая схема процесса представлена на рис. 7.9. Ацетилен и водяной пар под давлением 0,22 МПа подают в нижнюю часть пустотелой стальной колонны 1, на 70—80% заполненной водным раствором кислоты и катализатора. Температура в верхней части гидрататора — 95, в нижней — 97 °C.

В циклоне 2 происходит отделение унесенных парами продуктов катализаторной жидкости и металлической ртути, которые вместе с частично сконденсированными в холодильнике 3 парами воды возвращаются в гидрататор. В холодильнике 4 конденсируются пары ацетальдегида и воды. Непревращенный ацетилен и образовавшиеся инертные газы поступают в скрубберы 5 и 6 для извлечения остатков ацетальдегида, причем первый из них орошается слабым раствором ацетальдегида, а второй — водой. Большая часть газа, содержащего 85% (об.) C_2H_2 и 15% (об.) инертных газов, непосредственно из скруббера 6 возвращается в реактор 1, а остальная часть (10%) перед подачей в реактор проходит очистку от инертных примесей.

Конденсат после холодильника 4 и слабый раствор ацетальдегида из скрубберов 5 и 12 объединяются в сборнике 7. На ректификационную установку поступает 10%-ный водный раствор ацетальдегида, содержащий небольшое количество уксусной кислоты и кротонового альдегида. В колонне 9 острый паром отгоняются все органические продукты. Погон колонны 10 состоит из ацетальдегида и растворенного в нем ацетиlena, который отделяется в колонне 11. Кубовый продукт колонны 11 представляет собой чистый ацетальдегид.

С верха колонны 11 ацетилен и часть ацетальдегида направляют для поглощения последнего в скруббер 12, орошающий водой. Отмытый от ацетальдегида ацетилен возвращают на синтез, а раствор ацетальдегида в воде из нижней части скруббера подается в емкость 7.

Катализаторную жидкость непрерывно отбирают из верхней части реактора и направляют на регенерацию.

Степень превращения ацетиlena за проход на разных установках различна — от 30 до 60%. Выход ацетальдегида на превращенный ацетилен 86—87% (мол.).

В 1950 г. японская фирма Chisso модифицировала процесс, осуществив гидратацию ацетилена без рециклиза последнего при 70 °C и давлении 0,15 МПа. Это позволило увеличить выход ацетальдегида до 98% (мол.). Расходные коэффициенты на этой установке мощностью 24000 т/год в расчете на 1 т ацетальдегида составляют: ацетилена 620 кг, ртути 0,2 кг, серной кислоты 1,5 кг, сульфата железа 1 кг, пары 200 кг. Себестоимость ацетальдегида близка к себестоимости ацетальдегида, получаемого из этилена.

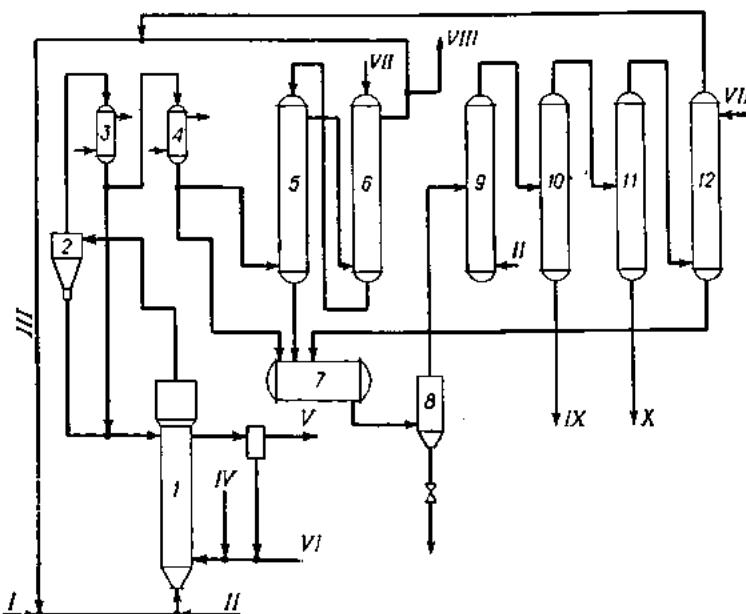


Рис. 7.9. Схема процесса жидкофазной гидратации ацетилена в присутствии ртутного катализатора:

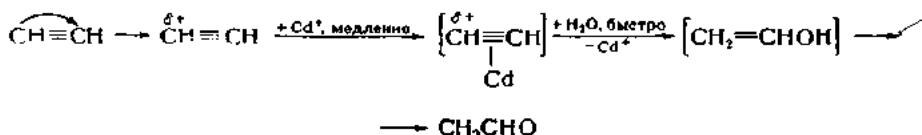
I — реактор; *2* — циклон; *3, 4* — холодильники-конденсаторы; *5, 6, 12* — скрубберы;
7 — сборник; *8* — отстойник; *9—III* — ректификационные колонны;
II — свежий ацетилен; *II* — Пар; *III* — возвратный ацетилен; *IV* — ртуть; *V* — катализатор на регенерацию; *VI* — катализатор после регенерации; *VII* — вода; *VIII* — ацетилен на очистку; *IX* — на выделение киртоонового альгекила; *X* — ацетальдегид.

Парофазная гидратация ацетилена

Сложность работы с токсичной металлической ртутью в коррозионной среде послужила основным стимулом для разработки процесса парофазной гидратации ацетилена над нерутгутными катализаторами. В разное время испытывались многочисленные катализаторы на основе окислов, фосфатов и ацетатов многих элементов. Наиболее высокую активность и стабильность обнаружил кадмий-кальций-фосфатный катализатор, используемый в разработанном в СССР промышленном процессе гидратации ацетилена.

Катализатор представляет собой смесь средних фосфатов кальция и кадмия и содержит также некоторое количество кислых фосфатов [мольное отношение $(\text{CaO} + \text{CdO})/\text{P}_2\text{O}_5$, составляет 2,8]. В процессе контактирования и регенерации средние фосфаты переходят в пирофосфаты, обладающие меньшей удельной поверхностью и пористостью при больших размерах пор. Выход ацетальдегида при этом возрастает, поскольку с увеличением размера пор снижается вероятность вторичных превращений альдегида. При увеличении доли кислых фосфатов снижается механическая прочность катализатора.

Механизм гидратации ацетилена описывается схемой:



Процесс проводится при 340—350 °С. Вследствие постепенного накопления на поверхности катализатора смолистых веществ и углистых отложений и падения его активности температуру к концу цикла контактирования, который продолжается 70—100 ч, увеличивают до 400—410 °С. Регенерацию катализатора осуществляют смесью воздуха и водяного пара при 400—430 °С. Первоначальная активность восстанавливается полностью. Общая продолжительность службы катализатора около 2500 ч. Отработанный катализатор растворяется в азотной кислоте и вновь осаждается растворами амиака и фосфата аммония.

Объемная скорость подачи ацетилена составляет 150—250 ч⁻¹, объемное отношение ацетилен/водяной пар меняется от 1 : 6 до 1 : 10 (при меньшем разбавлении управление температурным режимом становится затруднительным).

В этих условиях степень превращения ацетилена составляет 45—50%, выход альдегида на превращенный ацетилен — 88—90% (мол.), производительность катализатора по ацетилену — 140—216 кг/(м³ кат. · ч).

Наряду с ацетальдегидом в процессе образуется ряд побочных продуктов: кротоновый альдегид (выход на прореагировавший C₂H₂ 4—6% (мол.), ацетон, этилацетат, масляный альдегид, этиловый спирт, метилэтилкетон, метилвинилкетон, диацетил, суммарный выход которых составляет около 1%). В газообразных продуктах присутствует около 2% 1-пентена и 2-пентена, образующихся из ацетальдегида на некислых центрах фосфата кальция.

Реакция гидратации протекает в кинетической области и имеет первый порядок по ацетилену. При повышении температуры снижается выход ацетальдегида и повышается выход кротонового альдегида и пентенов. Температурный коэффициент реакции (при степени превращения ацетилена 50% и объемном отношении C₂H₂/водяной пар, равном 1 : 10) составляет 1,19—1,23.

В промышленности для гидратации ацетилена используется реактор полочного типа. Смесь ацетилена и водяного пара вводится в верхнюю часть аппарата и последовательно проходит через все слои катализатора. Температура регулируется впрыском воды в межполочное пространство, а для того, чтобы вода не попадала на поверхность катализатора и не вызывала его растрескивания, между форсункой и слоем катализатора помещают колпачковую тарелку. Непрореагировавший ацетилен возвращается на синтез, причем 15—20% отводится для очистки от CO, CH₄, CO₂, H₂ и других примесей.

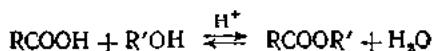
Продукты, выходящие из реактора, конденсируют и отгоняют от воды, затем подвергают ректификации и получают 99,5%-ный ацетальдегид и 85%-ный кротоновый альдегид в видеazeотропа с водой.

7.5. Этерификация

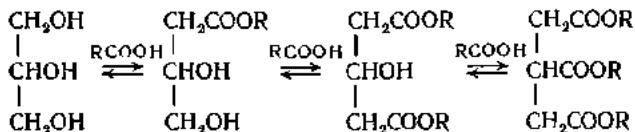
Физико-химические основы метода

Этерификация является одним из основных методов синтеза сложных эфиров карбоновых кислот и предельных спиртов, широко используемых в качестве растворителей, пластификаторов, смазок и присадок, а также полупродуктов для различных синтезов.

Важнейшей из реакций этерификации является взаимодействие карбоновых кислот со спиртами, катализируемое кислотами:



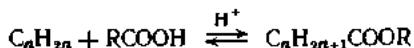
В случае двухосновных кислот или двух- или многоатомных спиртов в результате реакции образуется смесь полных и неполных эфиров, выход которых зависит от соотношения исходных веществ:



Все реакции этерификации обратимы. Некаталитические процессы проводятся при 150—300 °C, в присутствии же кислотных катализаторов температура процесса не превышает 70—140 °C.

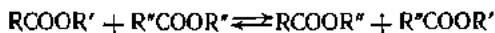
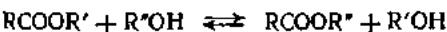
Вместо карбоновых кислот для получения сложных эфиров можно использовать более активные этерифицирующие агенты — ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот. Однако применение этих дорогостоящих веществ оправдано лишь в случаях, когда эфиры с трудом образуются при взаимодействии кислоты со спиртом, например при синтезе эфиров третичных спиртов. Широко используются на практике лишь циклические ангидриды дикарбоновых кислот — фталевой и малеиновой.

Вместо спирта при синтезе сложных эфиров может использоваться олефин:



Эта реакция проводится при повышенном давлении и температуре 100—200 °C и ускоряется кислотными катализаторами. Такой процесс обладает рядом существенных преимуществ: не образуется вода, за сравнительно короткое время достигается глубокая конверсия реагентов, при избытке олефина образуется эфир высокой степени чистоты. С наибольшей легкостью во взаимодействие с кислотами вступают третичные олеофены, что используется для выделения их из технических фракций, поскольку образующиеся эфиры легко отделяются от углеводородов и при нагревании вновь дают олефин и кислоту.

К рассматриваемому типу реакций можно отнести алкоголиз и ацидолиз сложных эфиров, а также переэтерификацию, т. е. реакции обменного разложения сложных эфиров со спиртами, кислотами или другими эфирами:



Все эти реакции также катализируются кислотами, однако алкоголиз более эффективно ускоряется основаниями. Гидролиз сложных эфиров катализируется и кислотами, и основаниями, причем в последнем случае реакция протекает необратимо, поскольку образуется соль карбоновой кислоты.

Взаимодействие в жидкой фазе спиртов с карбоновыми кислотами, алкоголиз, ацидолиз и переэтерификация протекают практически без выделения теплоты. Этерификация кислот олефинами, спиртов хлорангидридами и первая стадия этерификации спиртов ангидридами являются экзотермическими процессами.

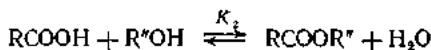
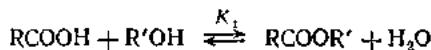
Парофазная этерификация карбоновых кислот спиртами является экзотермической реакцией.

Равновесие при алкоголизе, ацидолизе и переэтерификации определяется равновесием соответствующих реакций этерификации. Так, при алкоголизе и

получении тех же эфиров этерификацией выражения для соответствующих констант равновесия имеют вид:



$$K_{\text{алк}} = \frac{[RCOOR''] [R''OH]}{[RCOOR'] [R'OH]}$$



$$K_1 = \frac{[RCOOR'] [H_2O]}{[RCOOH] [R'OH]} ; \quad K_2 = \frac{[RCOOR''] [H_2O]}{[RCOOH] [R''OH]}$$

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{[RCOOR''] [R'OH]}{[RCOOR'] [R''OH]} = K_{\text{алк}}$$

Основные принципы технологического оформления процессов этерификации

В промышленной практике наиболее распространены процессы получения сложных эфиров взаимодействием спиртов и карбоновых кислот. Вследствие обратимости реакции глубокая конверсия исходных веществ может быть достигнута лишь при непрерывном удалении из системы воды или эфира. Условия процесса определяются физико-химическими характеристиками исходных веществ и продуктов реакции. Если спирт, кислота и эфир имеют достаточно высокую температуру кипения и не смешиваются с водой, то этерификация может проводиться при повышенной температуре в отсутствие катализатора. Тот же прием используется и когда спирт кипит при сравнительно низкой температуре, однако катализатор вызывает побочные реакции или плохо отмывается, ухудшая качество сложного эфира. В этом случае летучий компонент отгоняется из реактора вместе с водой, затем освобождается от воды и возвращается в зону реакции. Если спирт образует с водой гомогенный азеотроп, то обычно в реактор вводят инертные соединения, такие как бензол, толуол, циклогексан, образующие с водой легкокипящие азеотропные смеси.

Однако большинство эфиров получают в присутствии катализаторов. Чаще всего катализатором являются серная кислота, а также бензоль- и *n*-толуолсульфокислоты. Концентрация кислоты определяется максимальным ускорением реакции, которое может быть достигнуто без существенного увеличения скорости побочных превращений. Обычно количество серной кислоты в реакционной массе не превышает 0,1% (масс.), что позволяет завершить процесс при 80–150 °C за 2–6 ч.

Интенсивно разрабатываются методы этерификации в присутствии амфотерных каталитических систем, представляющих собой осажденные на носитель гидраты окислов алюминия, титана и олова, соли титана, олова, циркония и карбоновых кислот или органические соединения титана. Наибольшую каталитическую активность обнаруживают тетраалкилтитанаты и тетраалкилцирконаты. Амфотерные катализаторы частично или полностью растворимы в реакционной массе и легко удаляются из нее осаждением, гидролизом, обработкой сорбентами или простой фильтрацией. Эттерификация в их присутствии протекает при более высокой температуре (160–200 °C) и требует большего избытка спирта (40% и выше), чем при использовании кислотного катализатора.

Этерификация кислот спиртами осуществляется, в зависимости от свойств исходных веществ и масштабов производства, периодически или непрерывно. Периодический процесс проводится в эфиризаторе 1, снабженном дефлегмирующей колонкой 2 с конденсатором паров 3 и сепаратором 4 для отстаивания водного

и органического слоев (рис. 7.10). Вначале установка работает с полным возвратом конденсата на орошение. По мере накопления продукта реакции, эмульсия конденсата подается в сепаратор, из которого органический слой возвращается на орошение, а водный направляется на ректификацию для выделения растворенных в нем органических веществ.

В непрерывном процессе реакторами являются тарельчатые колонны, снабженные кипятильником 5, конденсатором 3 (иногда с предшествующей ему рек-

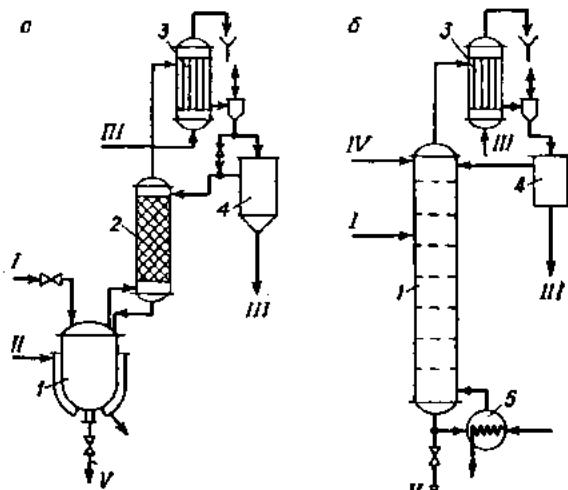


Рис. 7.10. Схемы реакционных узлов жида-жидкостной этерификации спиртов карбоновыми кислотами при периодическом (а) и непрерывном (б) процессе:

I — резервуар; 2 — дефлегмирующая колонка; 3 — конденсатор; 4 — сепаратор; 5 — кипятильник;
I — реагенты; II — пар; III — вода; IV — катализатор; V — эфир.

тификационной колонной) и сепаратором 4. Катализатор всегда подается на верхнюю тарелку колонны, а место ввода реагентов зависит от их относительной летучести. Пары и жидкость движутся в колонне противотоком, причем каждую тарелку можно рассматривать как реактор полного смешения, в котором химическая реакция осложнена массообменом при испарении и конденсации. Во всех случаях из-за корrodирующего действия минеральной и карбоновой кислот вся аппаратура изготавливается из легированных сталей.

Получение важнейших сложных эфиров

Условно сложные эфиры, получаемые в промышленном масштабе, можно разделить на четыре группы:

1. Легколетучие эфиры, образующие со спиртом и водой тройные азеотропные смеси, в которых в мольном отношении эфир преобладает над водой.

2. Эфиры средней летучести, дающие с водой или с водой и спиртом азеотропные смеси с преобладанием воды.

3. Высококипящие эфиры летучих спиртов. Типичными представителями этой группы являются метиловые и бутиловые эфиры синтетических жирных кислот $C_7 - C_{10}$, используемые для получения спиртов. Технология получения этих соединений описана в гл. I.

4. Высококипящие эфиры малолетучих кислот типа фталевой, малеиновой, адипиновой и эфиры, образованные карбоновыми кислотами и многоатомными спиртами.

Методы получения эфиров первой группы могут быть проиллюстрированы на примере синтеза этилацетата — многогодиенажного продукта, используемого как растворитель для СК, эфиров целлюлозы и т. д. Этилацетат, этиловый спирт и вода образуют азеотропную смесь, кипящую при 72 °C и содержащую около 83% (масс.) эфира, 8,5% воды и 8,5% спирта.

Технологическая схема производства этилацетата представлена на рис. 7.11. Смесь уксусной кислоты, этилового спирта и серной кислоты из смесителя 1 непрерывно поступает на верхнюю тарелку колонны-эфиризатора 2, в куб которой подается острый пар. Образующийся этилацетат вместе с паром воды и спирта отгоняется с верха колонны, а жидкость по мере продвижения вниз по тарелкам обогащается водой. Благодаря отгонке летучего компонента и избытку спирта атерификация протекает почти до полного превращения уксусной кислоты.

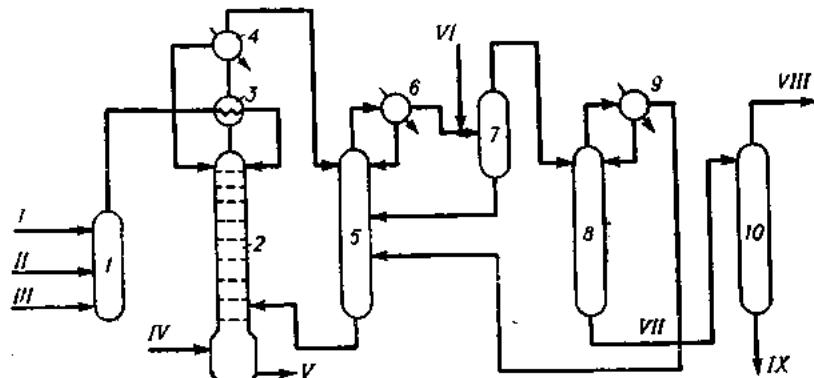


Рис. 7.11. Схема производства этилацетата:

I — смеситель; 2 — колонна-эфиризатор; 3 — теплообменник; 4, 6, 9 — конденсаторы; 5, 8, 10 — ректификационные колонны; 7 — сепаратор-отстойник;
I — этанол; II — уксусная кислота; III — серная кислота; IV — пар; V — на нейтрализацию; VI — вода; VII — сырой эфир; VIII — этилацетат; IX — тяжелые остатки.

Преимуществом данного метода является то, что процесс можно проводить и при сильном разбавлении уксусной кислоты водой. Концентрацию кислоты можно варьировать от 80 до 1% (масс.). Кубовая жидкость, содержащая серную кислоту и следы уксусной, нейтрализуется и сбрасывается.

Азеотропная смесь этилацетат — этиловый спирт — вода конденсируется в теплообменнике 3 и конденсаторе 4. Часть конденсата возвращается на верхнюю тарелку эфиризатора, а основная масса направляется в ректификационную колонну 5. Кубовый продукт этой колонны, состоящий преимущественно из спирта и воды, поступает на одну из нижних тарелок реактора 2, а погон конденсируется в аппарате 6, разбавляется приблизительно равным по объему количеством воды, необходимой для расслоения конденсата, и попадает в сепаратор 7. Нижний (водный) слой из аппарата 7 подается на одну из средних тарелок колонны 5, а верхний (органический) направляется в ректификационную колонну 8, в которой от эфира отгоняется низкокипящий тройной азеотроп эфир — спирт — вода, возвращаемый в колонну 5. Этилацетат из куба колонны 8 направляется на окончательную очистку. Суммарный выход эфира приближается к 95% от теоретически возможного.

Аналогичным образом организовано производство эфиров второй группы, типичным представителем которых является бутилацетат, также широко используемый в качестве растворителя. Бутилацетат образует с водой и бутанолом тройную азеотропную смесь, кипящую при 89,4 °C и состоящую из 35,5% (масс.) эфира, 37,3% воды и 27,2% спирта, что соответствует мольному отношению эфир/вода 1 : 7. Эта смесь кипит при температуре ниже температуры кипения двойного азеотропа бутилацетат — спирт. При отгонке ее из реактора реакционная масса обогащается эфиром, а из зоны реакции выводится большое количество воды.

Тройной азеотроп при конденсации разделяется на два слоя: верхний, содержащий 81% (масс.) эфира, 13% бутилового спирта, 6% воды, и нижний, состоящий из 96% воды, 3% спирта и 1% эфира. Это позволяет легко отделять воду и использовать для этерификации разбавленную уксусную кислоту. Спирт в зоне реакции берется в избытке (примерно 10%) по отношению к кислоте.

Производство эфиров четвертой группы относится к самым многотоннажным процессам этерификации. Нелетучие эфиры фталевой кислоты и спиртов C_1-C_{12} широко используются в качестве пластификаторов для изготовления различных пластических масс. Эти соединения получают в большинстве промышленно развитых стран, и их годовое производство составляет приблизительно 1,5 млн. т. Наиболее распространенным продуктами являются фталевые эфиры спиртов C_6 — ди-2-этилгексилфталат и диметоктилфталат. Важное значение имеет также производство диметилтерефталата — промежуточного продукта при получении полиэфирных волокон.

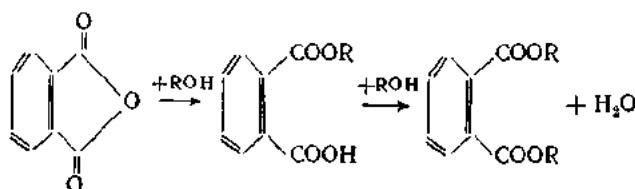
Лучшей пластифицирующей способностью обладают фталевые эфиры первичных спиртов. Этетрификация с участием вторичных спиртов сопряжена с большими трудностями из-за образования побочных продуктов, а техническая ценность полученных фталатов значительно ниже.

До настоящего времени значительная часть пластификаторов производится по периодическим схемам. Периодическая этерификация фталевой кислоты (ангирида) первичными спиртами в промышленном масштабе проводится двумя методами. По первому (более старому) диэфиры получаются при высокотемпературном нагревании смеси фталевого ангидрида с избытком спирта 40—60% (в зависимости от характера спирта) при удалении реакционной воды до практически полного исчерпания ангидрида. Из реакционной массы отпариваются легколетучие компоненты, полученный диэфир очищается ректификацией. Недостатком данного метода является образование значительных количеств сильно окрашенных побочных продуктов, не находящих дальнейшего применения.

По второму методу этерификацию проводят при небольшом избытке спирта (не более 20%) в присутствии кислотных катализаторов и третьего компонента — азеотропобразующего агента, предназначенного для отвода реакционной воды. Избыток спирта выделяется из продуктов реакции и после ректификации возвращают на синтез. В периодических процессах (аналогично схеме на рис. 7.10) используются эфиризаторы объемом 2—25 м³.

Ди-2-этилгексилфталат и диметоктилфталат производятся по непрерывной схеме в присутствии кислотных катализаторов. Процесс включает следующие основные стадии: этерификацию, нейтрализацию реакционной массы, промывку ее горячей водой, очистку эфира сорбентами и его ректификацию.

В последние годы разработано несколько новых вариантов схем непрерывного получения фталевых пластификаторов. По одному из них для синтеза фталатов используется контактный газ непосредственно с установки получения фталевого ангидрида. Газовый поток, содержащий, наряду с ангидридом, пары воды и некоторые примеси, поступает в насадочный абсорбер, орошающий раствором спирта, содержащим небольшое количество серной кислоты. В абсорбере образуетсяmono- и диэфир фталевой кислоты:



Диэфир очищается по обычной схеме. Эта технология позволяет исключить стадию конденсации и очистки фталевого ангидрида.

В Японии фирмой Chisso разработан процесс высокотемпературного синтеза ди-2-этилгексилфталата в присутствии амфотерного катализатора. Технологическая схема процесса приведена на рис. 7.12. Расплав фталевого ангидрида и 2-этилгексанол вводят в реактор I, в котором протекает синтез моноэфира фталевой

кислоты. Полученный продукт смешивают с катализатором и направляют в реактор 2 для получения диэфира. Из реактора 2 непрерывно отгоняют воду и непреагировавший спирт, которые после конденсации попадают в жидкостный сепаратор 3. Спиртовый слой возвращают в реактор 2, а водный из нижней части сепаратора сбрасывают в стоки. Продукт этерификации на выходе из реактора 2 смешивают со стабилизатором и подают в отпарную вакуумную колонну 4 для

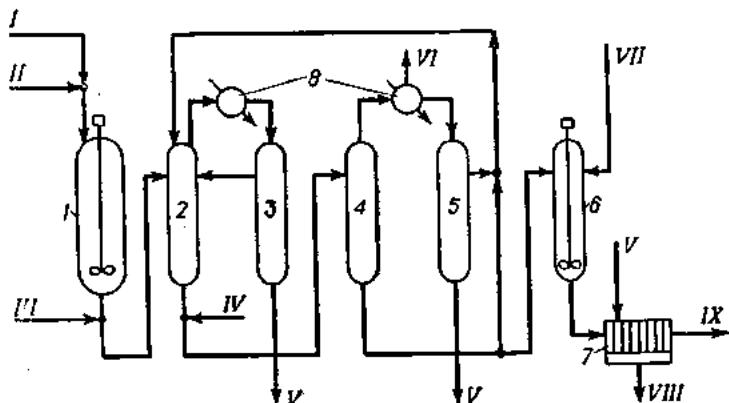


Рис. 7.12. Схема производства ди-2-этилгексафталата:

1, 2 — реакторы; 3 — сепаратор; 4 — отпарная колонна; 5 — ректификационная колонна;
 6 — смеситель; 7 — фильтр; 8 — теплообменники;
 I — спирт; II — фталевый ангидрид; III — катализатор; IV — стабилизатор; V — вода;
 VI — вакуум; VII — адсорбент; VIII — отработанный адсорбент; IX — товарный
 пластификатор.

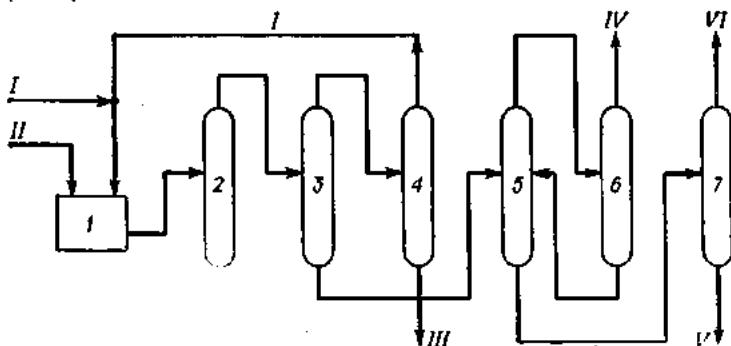


Рис. 7.13. Схема производства диметилтерефталата:

I — смеситель; 2 — реактор; 3—7 — ректификационные колонны;
 I — метанол; II — тетрафталевая кислота; III — вода; IV — побочные продукты; V — дистиллят;
 VI — товарный диметилтетрафталат.

выделения легкокипящих примесей. Погон этой колонны очищают в колонне 5 и возвращают в реактор 2. Кубовый продукт колонны 4 смешивают в аппарате 6 с адсорбентом (активный уголь или глина). Полученную массу подают на фильтр 7, где товарный продукт отделяют от обработанного адсорбента.

Применение неактивного катализатора позволяет исключить стадию нейтрализации и уменьшить количество сточных вод. Полученный эфир обладает высокой степенью чистоты.

Диметилтерефталат производят в промышленном масштабе этерификацией монометилового эфира терефталевой кислоты (см. раздел 6.3), но чаще — этерификацией терефталевой кислоты метанолом. Процесс можно проводить в присут-

ствии кислотного катализатора, однако в последние годы разработаны эффективные методы некатализитической этерификации, обеспечивающие лучшее качество диметилтерефталата. На рис. 7.13 представлена схема установки и этерификации терефталевой кислоты фирмы Eastman Kodak (США). Метиловый спирт и терефталевую кислоту в твердом виде смешивают в аппарате 1 и вводят эту массу в эфиризатор 2. Этерификация проводится при 25—35%-ном избытке метилового спирта, небольшом давлении и температуре 250—270 °C. Из реактора 2 выходит смесь диметилтерефталата, спирта и воды, которая разделяется в ректификационной колонне 3. С верха колонны 3 смесь спирта и воды поступает в колонну 4, из которой отгоненный метиловый спирт возвращается в реактор 2. Вода из куба колонны 4 выводится из системы. Сырой диметилтерефталат из куба колонны 3 поступает на питание колонны 5. Погон этой колонны направляется в колонну 6, там от него отделяются легкокипящие побочные продукты, после чего он возвращается в колонну 5. Кубовый продукт колонны 5 поступает на очистку в колонну 7, в которой отгоняется товарный диметилтерефталат, а кубовый продукт возвращается в цикл.

7.6. Получение алкилсульфатов

Натриевые соли первичных и вторичныхmonoалкилсульфатов являются эффективными поверхностно-активными веществами и моющими средствами. Моющие свойства алкилсульфатов зависят от строения и длины углеродной цепи, а также от положения сульфоэфирной группы. Эти свойства резко ухудшаются при разветвления цепи углеродных атомов. Максимальной моющей способностью обладают первичные алкилсульфаты с числом углеродных атомов больше 12. Алкилсульфаты получают из первичных спиртов C_{16} — C_{18} (первичные алкилсульфаты) и α -олефинов примерно с тем же числом углеродных атомов (вторичные алкилсульфаты). Наибольшее значение имеет производство первичных алкилсульфатов на основе спиртов, получаемых из природных веществ (лауриновый $C_{12}H_{25}OH$, миристиловый $C_{14}H_{29}OH$, цетиловый $C_{16}H_{33}OH$, октадециловый $C_{18}H_{37}OH$, олеиловый $C_{18}H_{35}OH$ и т. д.).

Как и другие реакции этерификации, процесс сульфатирования спиртов, в котором серная кислота одновременно играет роль катализатора и реагента, является обратимым:

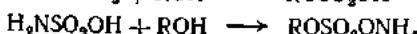


В самых благоприятных условиях при эквимолярном соотношении реагентов равновесная степень превращения спирта не превышает 60—65% для первичных и 40—50% для вторичных спиртов. В промышленной практике для повышения степени превращения до 75—80% дают избыток 98—100%-ной серной кислоты в 1,7—2,5 раза сверх стехиометрически необходимого.

Сульфатирование спиртов — процесс экзотермический. Тепловой эффект реакции составляет около 42 кДж/моль. Практически при избытке кислоты к теплоте реакции добавляется теплота разбавления серной кислоты выделяющейся водой. Этот эффект зависит от количества и концентрации серной кислоты. Суммарный тепловой эффект при взаимодействии 1 моля спирта с 1,9 моля 100%-ной H_2SO_4 составляет 117 кДж.

При сульфатировании протекает ряд побочных реакций, из которых важнейшими являются образование дикарбонильных соединений, простых эфиров, альдегидов и кетонов (см. раздел 7.1), а также дегидратация спиртов (особенно вторичных) с образованием олефинов.

Наряду с серной кислотой, в качестве сульфатирующих агентов в промышленности используются хлоросульфоновая кислота, серный ангидрид и некоторые его комплексы, сульфаминовая кислота. Их взаимодействие со спиртами протекает необратимо, что позволяет использовать в процессе только небольшой избыток этих веществ:



Хлорсульфоновая кислота и серный ангидрид энергично сульфатируют спирты уже при комнатной температуре, реакция с сульфаминовой кислотой протекает при 100–120 °C в присутствии катализаторов, например мочевины. Хлорсульфоновая кислота дает высокий выход алкилсульфата, практически не образуя побочных продуктов. С серным ангидридом выход побочных продуктов несколько выше, особенно при сульфатировании вторичных спиртов. Однако его применение во многих случаях оправдано, поскольку это самый дешевый сульфирующий агент. Источником SO₃ могут служить отходящие газы цветной металлургии. Относительно дорогую сульфаминовую кислоту целесообразно применять при производстве аммонийных солей алкилсульфатов, являющихся высокоеффективными моющими средствами, и в тех случаях, когда более дешевые сульфирующие агенты оказываются непригодными, например при сульфатировании непредельных, вторичных или содержащих большие примеси непредельных соединений первичных спиртов.

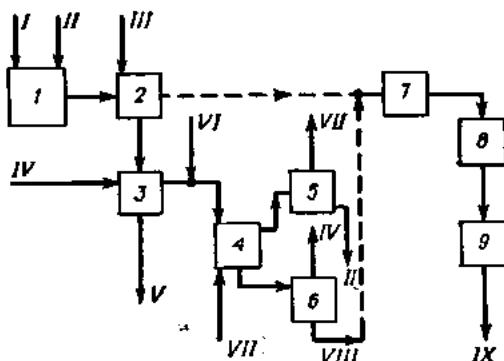


Рис. 7.14. Схема производства поверхностно-активных веществ и моющих средств:

I — сульфатирование; 2 — нейтрализация; 3 — выделение сульфата натрия; 4 — экстракция; 5 — регенерация спирта-растворителя; 6 — смешение алкилсульфата с другими компонентами моющего средства; 7 — сушка; 8 — намывание и расфасовка;
 I — сульфирующий агент; II — спирт (олефин); III — раствор едкого натра; IV — этиловый спирт; V — сульфат натрия; VI — вода; VII — бензин; VIII — алкилсульфат; IX — ПАВ.

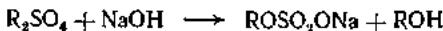
Общим требованием для всех процессов сульфатирования, независимо от природы сульфирующего агента, является энергичное перемешивание реакционной массы и отвод теплоты реакции, обеспечивающее поддержание требуемой температуры. Однако выполнение этих условий осложняется высокой начальной и увеличивающейся в ходе реакции вязкостью сульфомассы. Для проведения процессов требуется применение специальных перемешивающих устройств (якорных и вилтовых мешалок, шнеков и т. д.) и развитой поверхности теплообмена в виде охлаждающих рубашек и змеевиков. Из-за этих затруднений процессы сульфатирования, несмотря на большую скорость химической реакции, продолжаются обычно несколько часов. Для снижения вязкости иногда используют растворители (CCl₄, SO₂).

При периодическом сульфатировании используются эмалированные или оцинкованные реакторы из легированной стали, снабженные мешалками, охлаждающими рубашками и змеевиками. Для сульфатирования серной и хлорсульфоновой кислотами их загружают в реактор и постепенно добавляют спирт. При взаимодействии спирта с серным ангидридом реагенты смешиваются в обратном порядке. При использовании сульфаминовой кислоты она загружается вместе со спиртом и разбавителем. Окончание реакции в этом случае определяется по полному растворению реакционной массы в воде.

Для непрерывного процесса применяются шнековые аппараты (горизонтальные, наклонные или вертикальные) с охлаждающей рубашкой. Оба реагента

вводятся либо с одного конца реактора, либо один из них вводится в нескольких точках по длине аппарата.

Принципиальная схема производства поверхностно-активных веществ и моющих средств на основе алкилсульфатов представлена на рис. 7.14. Продукт со стадии сульфатирования 1 поступает на нейтрализацию 2. Чтобы избежать местных перегревов и потемнения продукта, нейтрализацию проводят с охлаждением при 40—60 °С. При этом образуются натрениевые соли всех имеющихся в смеси кислот и происходит гидролиз диалкилсульфатов:



Для отделения сульфата натрия в нейтрализованную сульфомассу вводят этиловый спирт, в котором алкилсульфат хорошо растворим. Водный раствор сульфата натрия отстается 3 в виде нижнего слоя, из которого затем экстрагируется растворенный алкилсульфат. Спиртовый раствор алкилсульфата разбавляется водой, и из полученной эмульсии экстрагируются 4 бензином непре-

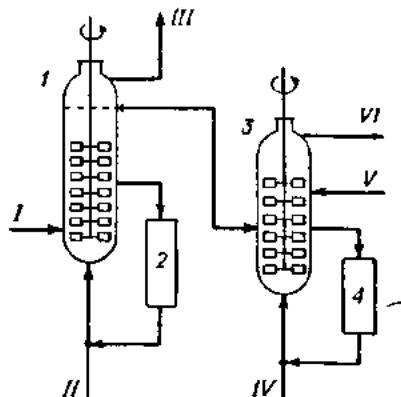


Рис. 7.15. Схема процесса сульфатирования высших спиртов газообразным серным ангидридом:

1 — реактор; 2, 4 — холодильники; 3 — нейтрализатор;
I — серный ангидрид; II — спирты; III — отработанный газ; IV — 13%-ный раствор NaOH;
V — хлор; VI — алкилсульфат.

вращенные спирты, которые после отмычки водой и отгонки бензина 5 возвращаются на сульфатирование. Из водно-этанольного раствора алкилсульфата отгоняется спирт и остатки бензина 6, после чего раствор упаривается. Полученная паста поступает на смешение 7 с другими компонентами моющих средств, а затем на сушку 8, измельчение и расфасовку.

Аналогична схема получения вторичных алкилсульфатов из высших олефинов сульфатированием серной кислотой. При сульфатировании первичных спиртов хлорсульфоновой кислотой или серным ангидридом технологическая схема существенно упрощается: сульфомасса после нейтрализации непосредственно поступает на упаривание. При использовании хлорсульфоновой кислоты сульфомасса перед нейтрализацией продувается инертным газом или выдерживается под вакуумом для удаления HCl.

На рис. 7.15 представлена технологическая схема установки непрерывного сульфатирования высших синтетических спиртов C_{10} — C_{20} серным ангидридом, содержащимся в контактном газе производства серной кислоты (6,5% (об.) SO_3 , 0,5% SO_2 , 11% O_2 , 82% N_2). Смесь циркулирующего кислого алкилсульфата и свежего спирта подается в нижнюю часть реактора 1 с мешалкой, в который вводится газ, содержащий SO_3 . Требуемая температура 36—43 °С обеспечивается циркуляцией сульфомассы через наружный холодильник 2. Таким же образом отводится теплота нейтрализации. В нейтрализатор 3 вводится хлор или гипохлорит для отбеливания алкилсульфата. При мольном отношении серный ангидрид/спирты, близком к единице, степень превращения спирта составляет 80—90%.

При синтезе аммонийных солей алкилсульфатов C_{10} — C_{18} используется твердая сульфаминовая кислота. Чтобы предотвратить оседание кислоты на дно сульфуратора и обеспечить хороший контакт реагентов, необходимо интенсивное

перемешивание реакционной массы, вязкость которой нарастает по мере увеличения глубины сульфатирования спиртов. Поэтому промышленный процесс осуществляется периодически в присутствии разбавителя — парафиновых углеводородов фракции C_{10} — C_{20} , взятых в количестве 50% от массы спиртов. В сульфуратор загружается смесь высших спиртов, полученных при гидрировании метиловых эфиров карбоновых кислот, сульфаминовая кислота, разбавитель и катализатор — кристаллическая мочевина. Мольное соотношение кислота/спирты/мочевина в среднем составляет 1 : 1 : 0,2. Реакционная смесь в течение 0,5—1 ч нагревается до 120 °C и выдерживается 2 ч при этой температуре. Затем смесь передавливается в экстрактор, в котором находятся водный раствор этилового спирта и бензин. Предварительно раствор спирта подшелачивают газообразным аммиаком до pH ≈ 9. Дальнейшие операции по очистке и выделению алкилсульфата осуществляются обычными методами. На промышленной установке степень сульфатирования высших спиртов приближается к 96%.

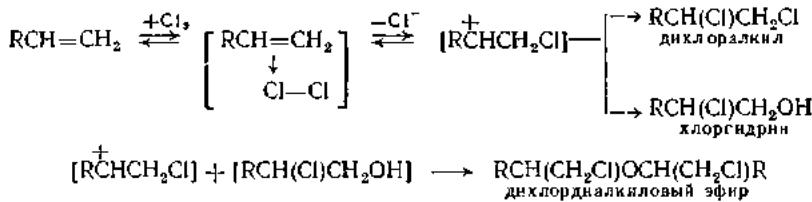
7.7. Получение окиси этилена и окиси пропилена гидролизом хлоргидринов

При хлоргидрировании олеиновых углеводородов и их производных образуются α -хлоргидрины (1,2-хлорспирты):



Эти соединения являются промежуточными продуктами при синтезе окисей этилена и пропилена хлоргидринным методом. 1,3-Дихлоргидрин глицерина (получается при хлоргидрировании хлористого аллила) используется для производства эпихлоргидрина (3-хлор-1,2-эпоксипропан), являющегося ценным мономером для получения эпоксидных смол и промежуточным продуктом в синтезе глицерина и эпигидринового спирта, а также их производных.

Хлоргидрирование осуществляется либо при совместном пропускании хлора и олефина через воду, либо при барботаже олефина через слабокислый раствор хлорноватистой кислоты (образуется при насыщении хлором водного раствора карбоната калия или натрия). Механизм реакции может быть представлен следующей схемой:



В связи с электрофильным характером реакции скорость ее возрастает в последовательности: этилен, пропилен. Хлор преимущественно присоединяется к наиболее гидрогенизированному углеродному атому в молекуле олефина.

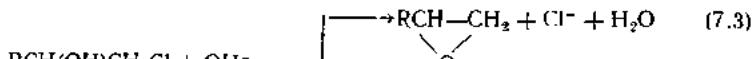
Образование побочных продуктов протекает по последовательной схеме и резко возрастает с ростом концентрации хлоргидрина в растворе, которая поэтому не должна превышать 5—8% (масс.). При развитой поверхности контакта водной и углеводородной фаз скорость реакции описывается уравнением:

$$r = \beta p_{\text{ол}} C,$$

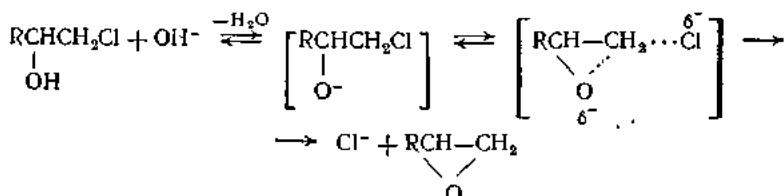
где β — коэффициент растворимости олефина; $p_{\text{ол}}$ — парциальное давление олефина; C — степень диссоциации хлора в растворе; k — константа скорости реакции.

На практике хлоргидрирование проводится в барботажных колоннах, заполненных реакционной жидкостью, через которую пропускаются газовые потоки хлора и олефина (избыток 5—10% по отношению к хлору). Оптимальная температура процесса для этилена 45—50 °C, для пропилена 30—35 °C.

При гидролизе 1,2-хлоргидринов в основной среде образуются α -окси олефинов (1,2-эпоксиалканы) и 1,2-гликоли:



Образование α -окисей протекает через стадию образования алкоокси-аниона:



Этому механизму соответствует общий второй порядок реакции. Увеличение pH среды способствует ускорению реакции (7.3), а увеличение нуклеофильности гидролизующего агента — ускорению реакции (7.4). Достаточно сильными ну-

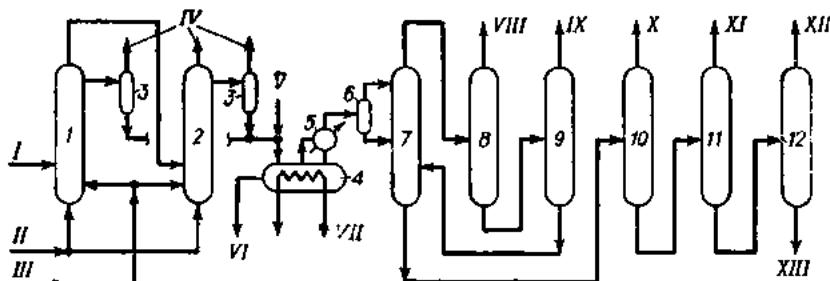


Рис. 7.16. Схема процесса получения окиси пропилена хлоргидринным методом:

I, *2* — гипохлораторы; *3*, *6* — сепараторы; *4* — омыльитель; *5* — парциальный конденсатор; *7*—*12* — ректификационные колонны; *1* — пропилен; *II* — вода; *III* — хлор; *IV* — отходящий газ; *V* — известь; *VI* — раствор хлористого кальция; *VII* — пар; *VIII* — легкие фракции; *IX* — окись пропиленла; *X* — пропионовый альдегид; *XI* — дихлорпропан; *XII* — пропиленхлоргидрин; *XIII* — изопропилхлопекс.

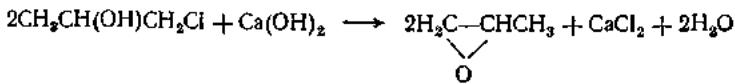
клеофильными агентами являются, например, NaHCO_3 , Na_2CO_3 . Для подавления гидратации образовавшейся окиси она должна быстро выводиться из зоны реакции.

Шелочной гидролиз хлоргидринов является необратимым экзотермическим процессом. Тепловые эффекты реакций (7.3) и (7.4) приблизительно равны 6 и 63 кДж/моль соответственно.

Хлоргидринный метод ранее широко использовался для производства этиленгликоля, окиси этилена и окиси пропилена. В настоящее время этот метод сохранил некоторое практическое значение лишь для получения окиси пропилена. На первой стадии из пропилена, хлора и воды получают пропиленхлоргидрин.



который далее омыляют известковым молоком



Технологическая схема синтеза окиси пропилена хлоргидринным методом представлена на рис. 7.16. Пропиленхлоргидрин синтезируют, пропуская хлор и пропан-пропиленовую фракцию, содержащую 40—45% пропилена, при 30—35 °С через заполненные водой полые колонны-гипохлораторы 1 и 2. Воду и хлор в оба гипохлоратора подают параллельно, а пропилен — последовательно. Подачу реагентов регулируют так, чтобы содержание хлора в воде не превышало 0,5 кг/м³, а пропиленхлоргидрина — 50—60 кг/м³.

Отходящий из гипохлоратора 2 5—8%-ный водный раствор пропиленхлоргидрина смешиваются с известковым молоком и подают в омылитель 4, процесс в котором ведется при 100° С. Вода с растворенным в ней хлористым кальцием выводится из омылителя, а пары окиси пропилена через парциальный конденсатор 5 подаются в систему очистки. Сначала на колонне 7 отделяются тяжелые примеси (в основном хлорограната), далее на колонне 8 отпариваются легкие (ацетальдегид, окись этилена), а затем на колонне 9 выделяется товарная окись пропилена. Из кубового продукта колонны 7 последовательной ректификацией могут быть выделены пропионовый альдегид, дихлорпропан, непрореагировавший пропиленхлоргидрин и изопропилхлорекс.

Выход окиси пропилена в хлоргидринном процессе составляет 87—90% (мол.). Расход хлора достигает 1,7—2,0 т/т окиси пропилена. Значительный расход хлора и большое количество загрязненных хлористым кальцием и хлорогранникой сточных вод — главные недостатки хлоргидринного метода синтеза окиси пропилена.

Усовершенствованием описанного метода является электрохимическое окисление. При электролизе насыщенных олефином водных растворов хлористого водорода или хлоридов щелочных металлов в анодном пространстве получается хлор, взаимодействующий с олефином с образованием хлоргидрина. В катодном пространстве хлоргидрин разлагается с выделением окиси олефина, водорода и хлора.

На практике выход целевого продукта и по веществу и по току достигает 80% (мол.).

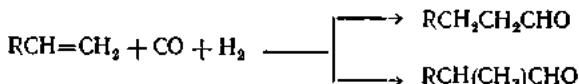
Литература

- Далин М. А. У в кн.: Основы технологии нефтехимического синтеза. Под редакцией А. И. Дицесса, Л. А. Потоловского. М., Гостоптехиздат, 1960. 852 с.
Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М., «Химия», 1975. 732 с.
Кренцель Б. А. Основы синтеза алифатических спиртов из нефтяных углеводородов. М., Изд. АН СССР, 1954. 180 с.
Труды научно-технической конференции по производству синтетических спиртов. Л., Госхимиздат, 1960. 264 с.
Томас Й. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М., «Мир», 1973. 385 с.
Hydrocarb. Process., 1972, v. 51, № 11, p. 103—105; 1975, v. 54, № 11, p. 131—133, 174, 207.
Chem. Eng., 1974, v. 81, № 4, p. 125—128; № 2, p. 6—14.
Созинов Г. А. Промышленность СК, 1977, № 4, с. 1—3.

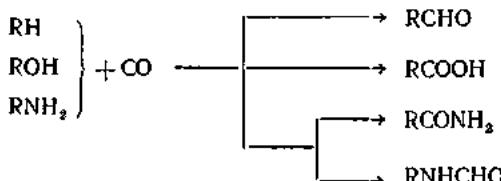
8. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ОКИСИ И ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Известные в настоящее время синтезы на основе окиси углерода можно разделить на три основные группы.

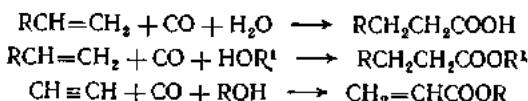
Гидроформилирование ненасыщенных соединений — олефинов (алкенов):



Карбонилирование углеводородов, спиртов, аминов и других соединений:



Гидрокарбоксилирование или гидрокарбоалкоксилирование ненасыщенных соединений — алkenов и алкинов:



Выдающаяся роль в становлении и развитии в Советском Союзе процессов карбонилирования принадлежит Л. М. Рудковскому.

В данном разделе описываются в основных реакции, которые осуществляются при катализитическом воздействии гидрокарбонилов металлов и кислот, потому что именно они имеют наибольшее практическое значение.

8.1. Синтез метанола

В настоящее время синтез на основе окиси углерода и водорода является главным методом производства метанола. Производство осуществлено в крупных масштабах во всех промышленно развитых странах.

Первым катализатором синтеза метанола являлась окись цинка. Впоследствии её стали активировать окисью хрома (8 масс. ч. на 1 масс. ч. Cr_2O_3). Окисные цинк-хромовые катализаторы получили промышленное применение. Целесообразно применение и других добавок, в частности окислов марганца, железа, меди. Основу других катализаторов синтеза метанола составляют окислы меди с добавками окисей хрома и цинка. Однако эти контакты более чувствительны к отравлениям и требуют тонкой очистки синтез-газа (см. т. I, гл. 7).

Образование метанола протекает по обратимой азототермической реакции:



Константа равновесия падает с повышением температуры. При низких температурах, когда равновесие достаточно сильно смещено в сторону метанола, реакция протекает крайне медленно, и пока не известны катализаторы, которые могли бы ускорить ее в этих условиях. Многие контакты становятся активными только при 300—400 °С, когда константа равновесия очень мала.

На промышленных установках синтеза метанола чаще всего работают при 20—35 МПа. Выбор рабочей температуры при таком давлении обусловлен ее противоположным влиянием на равновесие и скорость процесса. Оптимальным считается интервал 370—420 °С.

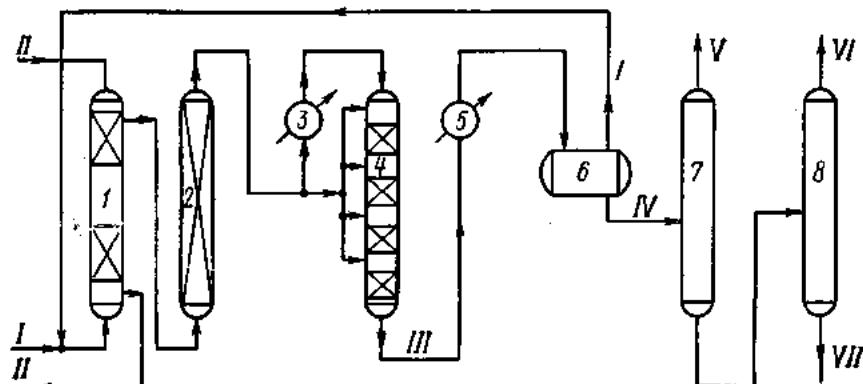
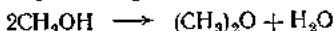


Рис. 8.1. Схема синтеза метанола:

I — скруббер; 2 — адсорбер; 3 — теплообменник; 4 — колонна синтеза; 5 — холодильник; 6 — сепаратор; 7 и 8 — ректификационные колонны;
I — синтез-газ; II — вода; III — реакционные газы; IV — метанол-сырец; V — диметиловый эфир; VI — метанол; VII — высшие спирты.

Ввиду высокой экзотермичности реакции и необходимости точного регулирования температуры, повышение которой отрицательно сказывается как на равновесии, так и на избирательности процесса, в реакционных аппаратах обычно предусматривается ввод холодного синтез-газа в пространство между полками, на которых размещен катализатор. Для предохранения реакторов синтеза от водородной коррозии, а также для уменьшения образования пентакарбонила железа, который при термическом разложении выделяет мелкодисперсное железо, катализирующее побочные реакции, реакционные устройства выполняют из легированной стали.

В качестве побочных превращений при синтезе метанола наблюдается образование воды, метана, диметилового эфира и высших спиртов:



Технологическая схема классического процесса получения метанола приведена на рис. 8.1. Свежий синтез-газ под давлением 1—2 МПа поступает на водную очистку от двуокиси углерода в скруббере 1. После скрублера газ дожимается до нужного давления, очищается в адсорбере 2, заполненном активным углем, от пентакарбонила железа и разделяется на два потока. Один поток подогревается в теплообменнике 3 и подается в колонну синтеза 4, другой в холодном состоянии направляется в пространство между слоями катализатора. Реакционные газы охлаждаются в холодильнике 5, при этом из них конденсируется метанол и некоторые побочные продукты (вода, диметиловый эфир, высшие спирты и др.). В сепараторе 6 конденсат отделяется от непрореагировавших газов, которые возвращаются в процесс. Конденсат, представляющий собой метанол-сырец, направляется в процесс.

ется в ректификационную колонну 7, с верха которой отгоняется диметиловый эфир. Кубовая жидкость из колонны 7 поступает в колонну 8. В качестве дистиллята на этой колонне отбирается метанол с водой. Затем метанол отгоняется от воды острый паром. Из куба колонны 8 отводится смесь высших спиртов.

Выход метанола составляет 85–90%.

В последние годы разработаны и реализованы в промышленном масштабе новые более активные гетерогенные катализаторы синтеза метанола, которые позволяют проводить процесс при более низких давлениях и температурах. Так, английская фирма ICI разработала и реализовала в промышленном масштабе

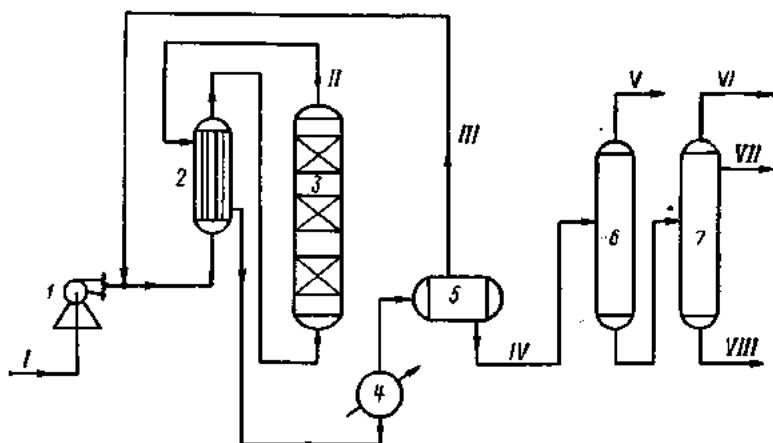


Рис. 8.2. Схема синтеза метанола по методу фирмы ICI:

I — центробежный компрессор; 2 — теплообменник; 3 — реактор синтеза метанола; 4 — холодильник; 5 — сепаратор; 6 и 7 — ректификационные колонны; I — свежий синтез-газ; III — продукты синтеза метанола; IV — непрореагировавший синтез-газ; V — метанол-сырец; VI — легкокипящие примеси (диметиловый эфир + растворенные газы); VII — товарный метанол; VIII — смесь высших спиртов.

синтез метанола, осуществляемый при температуре около 250 °C и давлении до 5 МПа. В этом наиболее совершенном из современных способов синтеза метанола используется специально созданный катализатор на медной основе. Процесс фирмы ICI позволяет резко снизить капиталовложения и себестоимость метанола (последнюю примерно на 25%). Использование нового катализатора и сравнительно мягких условий синтеза обеспечивает высокий выход метанола — более 95%.

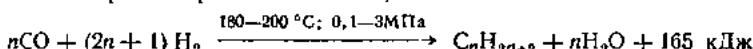
Технологическая схема получения метанола по методу ICI приведена на рис. 8.2. Газ, получаемый риффорингом лигроина, сжимается центробежным компрессором I до давления 5 МПа, нагревается в теплообменнике 2 отходящими газами до 250 °C и поступает в реактор синтеза 3. Синтез проводится при 250–300 °C. Регулирование температуры в реакторе осуществляется с помощью струй холодного газа, подаваемого по всей высоте реактора через специальные распределители. Производительность одного реактора составляет около 500 т метанола в сутки. Продукты синтеза после теплообменника 2 охлаждаются в холодильнике 4. Сконденсированный метанол собирается в сепараторе 5, а непрореагировавшие газы смешиваются со свежим синтез-газом и вновь направляются в реактор синтеза. Метанол-сырец из сепаратора 5 подается на ректификационную колонну 6. В верхней части колонны б отгоняются легкокипящие примеси (главным образом диметиловый эфир и растворенные газы), кубовый остаток колонны подается на питание колонны 7. В качестве дистиллята колонны 7 отгоняется вода, сбоку отбирается товарный метанол. В виде кубового продукта из колонны отводится большое количество смеси высших спиртов.

Метод фирмы ICI позволяет получать метанол высокой степени чистоты (99,85%).

Лебедев И. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М., «Химия», 1975. 840 с.
Morrison J. Oil & Gas J., 1968, v. 8, № 3, p. 86—88.
Караваева М., Мастеров А. Производство метанола. М., «Химия», 1973. 142 с.

8.2. Процесс Фишера — Тропша

При взаимодействии окиси углерода с водородом в присутствии кобальтового катализатора образуется в основном смесь жидких углеводородов (реакция открыта Фишером и Тропшем в 1925 г.):



Эта смесь была названа когазином, а ее бензиновая фракция синтином.

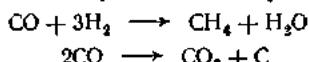
Промышленный кобальтовый катализатор процесса Фишера — Тропша (100 масс. ч. кобальта, 5 масс. ч. окиси тория, 8 масс. ч. окиси магния и 200 масс. ч. магнезита) отличается весьма низкой теплопроводностью, поэтому проблема отвода тепла особенно трудна. В настоящее время процесс Фишера — Тропша с применением кобальтового катализатора не используется.

Современные установки работают только с железным катализатором, обладающим значительно лучшей проводимостью. Другой особенностью этого катализатора является то, что он приводит к образованию не воды, а двуокиси углерода:



При катализитическом гидрировании окиси углерода образуются как насыщенные, так и ненасыщенные углеводороды, преимущественно с прямой целью. Продукты изостроения получаются в небольших количествах. У олефинов (алканов) двойная связь находится в основном в α -положении.

Синтез Фишера — Тропша сопровождается двумя побочными реакциями:



На современных установках процесс осуществляется как с неподвижным, так и с подвижным железным катализатором.

В США разработан вариант процесса Фишера — Тропша с псевдоожженным катализатором (процесс, получивший название Hydrocaw). Тепло реакции отводится при помощи встроенного в печь охлаждающего устройства. Катализатор состоит из природного магнетита с добавкой 0,5% K_2O . Синтез проводится при 300—330 °C и 1,5—2 МПа. Продукты реакции состоят на 70—75% из бензина, на 10—15% из дизельного масла и котельного топлива и на 20% из кислородсодержащих соединений, преимущественно спиртов, альдегидов, кетонов и кислот. Основная часть кислородсодержащих соединений способна растворяться в воде. Ниже приводится средний состав продуктов синтеза методом Hydrocaw (в % (масс.)):

Углеводороды C_3-C_5	32
Легкий и тяжелый бензин	56
Дизельное топливо	8
Остаток	4

а также примерный состав водорастворимой части продуктов процесса:

Спирты C_1-C_6	52
Альдегиды C_2-C_4	10
Кислоты C_2-C_5	27
Кетоны (ацетон, метилэтилкетон, метилпропильтектон и этилбутилкетон)	11

В ЮАР освоен процесс Фишера—Тропша по производству углеводородов из каменного угля. В основу процесса положен способ фирмы Ruhrchemie-Lurgi с неподвижным железным катализатором. Известно, что на заводе используется восемь реакторов, пять из которых работают при 220—225, а остальные — при 320 °С. Синтез осуществляется при 1,7—2,5 МПа. Поддержание необходимой температуры регулируется давлением пара в охлаждающих агрегатах, смонтированных внутри печи. Выход целевых продуктов составляет 185—190 г на 1 м³ синтез-газа, т. е. более 90% от теоретически возможного. Состав продуктов синтеза [в % (масс.)]:

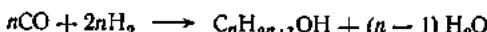
Низшие углеводороды (C ₃ —C ₄)	5,6
Бензин (C ₅ —C ₁₂)	33,4
Дизельное топливо	16,5
Сырой парафин (воскообразные масла)	10,3
Мягкий парафин (<i>t_{пл}</i> = 57÷60 °С)	11,8
Жесткий парафин (<i>t_{пл}</i> = 95÷97 °С)	18,0
Спирты и кетоны	4,3
Органические кислоты	Следы

Решающим фактором, обуславливающим высокую экономическую эффективность процесса, является наличие в ЮАР самого дешевого в мире каменного угля и близость его залежей к заводу.

Rousseau P. E. Chem. Ind. (London), 1958, v. 1962, p. 138—146.
Rousseau P. E., Merue J. W., Louw J. D. Brennstoff-Chem., 1963, Bd. 44, № 6, S. 166—172.
Азингер Ф. Введение в нефтехимию. М., Гостоптехиздат, 1961. 285 с.

8.3. Синтез высших спиртов из окси углерода и водорода по методу Башкирова

Исходным сырьем для синтеза высших спиртов служит синтез-газ, получаемый парокислородной конверсией природного газа. Синтез спиртов



осуществляется при температуре 160—190 °С и давлении 20—30 МПа. В процессе используются плавленые железные катализаторы, изготавляемые аналогично катализаторам синтеза аммиака. В качестве структурных промоторов применяются Al₂O₃, V₂O₅, CaO, SiO₂, в качестве химических — K₂O и др. Процесс осуществляется в стационарном слое катализатора с рециркуляцией газа. Объемная скорость подачи свежего газа 350—500 ч⁻¹, коэффициент рециркуляции равен 10—20. Суммарная степень превращения CO составляет 85—95%. Выход жидкых продуктов 180—200 г с 1 м³ превращенного газа. Средний состав продуктов синтеза [в % (масс.)]:

Спирты	55—70
Карбонильные соединения	15—20
Кислоты	3—5
Сложные эфиры	1—3
Углеводороды	10—15

Примеси других кислородсодержащих соединений переводят в спирты путем избирательного гидрирования смеси на медно-хромовом, цинк-хромовом, никель-хромовом или железном катализаторе.

В ходе синтеза образуются преимущественно первичные спирты нормального строения. Доля спиртов с разветвленной цепью во фракции C₆—C₁₀ не превышает 16%, а во фракции C₁₂—C₁₈ колеблется от 26 до 35%. Доля вторичных спиртов составляет ~15%.

Товарные спирты из гидрогенизата выделяют ректификацией. Фракции спиртов C₆—C₇ и C₈—C₁₃ используются для производства фталатных

пластификаторов. Спирты C_{12} — C_{18} превращают в аммониевые соли алкилсульфатов — высокоэффективные жидкые моющие средства.

Технологическая схема синтеза высших спиртов из окси углерода и водорода приведена на рис. 8.3. Смесь CO и H_2 поступает в колонну синтеза I со стационарным слоем железного катализатора. Реакция осуществляется при температуре 160—190 °С и давлении 20—24 МПа. Жидкие продукты синтеза отделяются в сепараторе 2 от непроеагировавшего синтез-газа и поступают на гидрирование

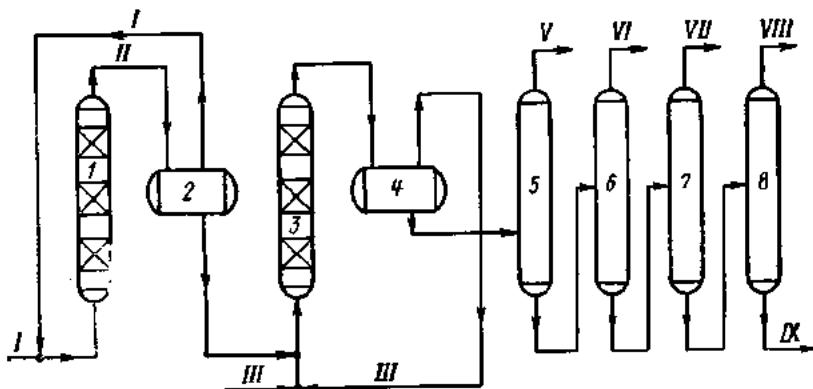


Рис. 8.3. Схема синтеза высших спиртов из CO и H_2 :

I — колонна синтеза спиртов; 2 и 4 — сепараторы; 3 — реактор гидрирования; 5—8 — ректификационные колонны;

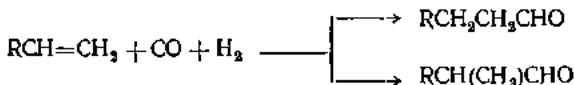
I — синтез-газ; II — продукты синтеза; III — водород; IV — гидрогенизат; V — легкие примеси; VI — фракция спиртов C_6 — C_7 ; VII — фракция спиртов C_8 — C_{12} ; VIII — фракция спиртов C_{12} — C_{18} ; IX — кубовый продукт на скажание.

в реактор 3. Непроеагировавший синтез-газ после сепаратора возвращается в процесс. Гидрирование карбонильных соединений, содержащихся в продуктах синтеза, осуществляется на никель-хромовом катализаторе при температуре 220—300 °С и давлении 20—30 МПа. Гидрогенизат, содержащий спирты, парaffины, олефины и сложные эфиры, отделяется в сепараторе 4 от непроеагировавшего водорода и поступает на ректификацию для выделения товарных спиртов. Фракция спиртов C_5 — C_7 отбирается с колонны 6, спиртов C_8 — C_{12} — с колонны 7 и спиртов C_{12} — C_{18} — с колонны 8.

Башкиров А. Н., Локтев С. М., Каган Ю. Б. и др. Тр. Института нефти АН СССР, 1959, т. 13, с. 180.
Локтев С. М., Клименко В. Л., Камолкин В. В. и др. Высшие жирные спирты. Л., «Химия», 1970. 328 с.

8.4. Гидроформилирование олефинов

Реакция гидроформилирования — превращение ненасыщенных соединений в альдегиды под действием окси углерода и водорода



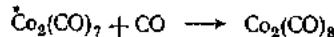
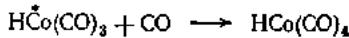
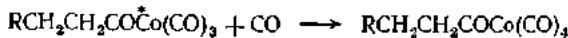
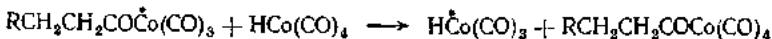
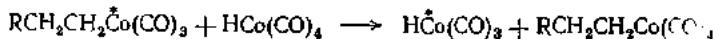
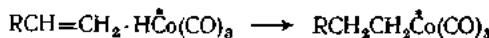
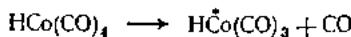
была открыта в Германии в лаборатории Ruhrchemie Ройленом в 1938 г. Позднее были поставлены опыты с применением этилена, водяного газа ($H_2 : CO = 1 : 1$) и кобальтового катализатора при 10 МПа и 100—150 °С. Полученный продукт состоял главным образом из пропионового альдегида и некоторого количества дистилкетона. В технике эта реакция получила название оккосинтеза.

Реакция гидроформилирования экзотермична. При гидроформилировании пропилена выделяется 126 кДж/моль; в случае других олефинов, в зависимости от молекулярной массы, 117—147 кДж/моль. Термодинамические расчеты показывают, что в реакции гидроформилирования даже при 0,1 МПа (при температурах ниже 200 °C) равновесие полностью сдвинуто в сторону альдегидов.

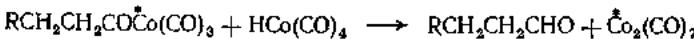
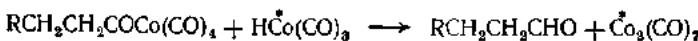
Обычно гидроформилирование олефинов проводят в широком интервале температур (50—200 °C) и давлений (0,1—30 МПа). Применение высоких давлений вызвано, в основном, необходимостью обеспечить стабильность катализатора и, отчасти, стремлением увеличить скорость реакции и выход изомера с прямой цепью.

Первая промышленная установка оккосинтеза была пущена в Батон-Руже (США) в 1948 г., а к 1974 г. мировое производство оксопродуктов превысило 3,5 млн. т. В основной реакции участвуют соединения разных классов: олефины (алкены), диены (алкадиены), ненасыщенные кислоты, спирты и ингибиторы, ароматические и гетероциклические соединения, окиси олефинов и др. Наибольшее практическое значение по сравнению с другими продуктами реакции гидроформилирования имеют получаемые на ее основе спирты.

Предложена следующая схема цепного механизма гидроформилирования олефинов, в котором каталитически активными частицами (аналогично радикалам в цепных реакциях) являются образующиеся в ходе реакции координационно-ненасыщенные соединения (обозначены звездочкой):



Образование альдегидов реализуется по следующим маршрутам:



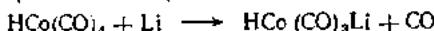
Предложенный механизм наглядно объясняет как автоускоренный характер протекания реакции, так и понижение скорости процесса при повышенных концентрациях CO.

Впервые реакция гидроформилирования была осуществлена в присутствии кобальтового катализатора процесса Фишера—Тропша. Впоследствии были исследованы и запатентованы в качестве катализатора многие другие металлы. В литературе сообщается о катализитической активности родия, кобальта, хрома, иридия, железа, марганца, натрия, магния, кальция, платины, рения, осмия и рутения. Однако в промышленности до настоящего времени преимущественно используются кобальтовые катализаторы.

Кобальт можно вводить в реактор как непосредственно, так и в виде гидрокиси, карбоната, сульфата, ацетилацетоната, кобальтовых солей жирных кислот

или водных растворов солей кобальта. Все эти соединения образуют в условиях гидроформилирования карбонилы кобальта — собственно катализатор оксогидрирования.

В последние годы заменой одной группы CO в гидрокарбониле кобальта на более электронодонорный лиганд (Li^+)



были созданы новые модифицированные катализитические системы, которые по сравнению с классическим катализатором позволяют резко повысить выход продуктов нормального строения, снизить давление реакции до 5—10 МПа, совместить при необходимости гидроформилирование олефинов и гидрирование альдегидов в одну стадию. Для эффективных модифицированных кобальтовых катализаторов характерна формула $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$, где $\text{R} = \text{Alk}$.

Увеличение выхода продуктов с прямой целью объясняется уменьшением степени присоединения по правилу Марковникова, вероятно из-за понижения кислотности гидрокарбонила при замещении группы CO, например триалкилфосфином.

Карбонилы родия значительно (в 10^2 — 10^4 раз) превосходят по катализитической активности в реакции гидроформилирования карбонилы кобальта. На родиевых комплексах достигнуты предельные показатели как по селективности, так и по выходу продуктов нормального строения. Наиболее эффективны соединения типа $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$, где $\text{R} = \text{Ph}, \text{PhO}, \text{AlkO}$. Использование родиевых комплексов позволяет осуществлять гидроформилирование олефинов в более мягких условиях (60—120 °C, 1—3 МПа).

В 1975 г. фирма Union Carbide Co пустила в США (штат Техас) первую установку по производству пропионового альдегида методом оккосинтеза с использованием родиевого катализатора. Процесс характеризуется высокими технико-экономическими показателями. Так, капиталовложения снизились на 30%, а расходный коэффициент по олефину — на 20%. В настоящее время фирма строит несколько более мощных установок по синтезу пропионового и масляного альдегидов с использованием комплексов родия. Подробного описания технологических схем этих процессов в литературе пока нет.

Некоторые основные показатели процессов на кобальтовом и родиевом катализаторах приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Показатели процессов оккосинтеза с использованием кобальтового и родиевого катализаторов

Основные показатели	Кобальтовый катализатор	Кобальтовый модифицированный катализатор	Родиевый модифицированный катализатор
Катализатор	$\text{HCo}(\text{CO})_4$	$\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$	$\text{HPh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$
Температура, °C	110—180	160—200	60—120
Давление, МПа	20—35	5—10	0,1—5
Концентрация катализатора, % (масс.) металла в олефине	0,1—1,0	0,6	0,01—0,1
Объемная скорость (по сумме олефин + растворитель), ч^{-1}	0,5—1,0	0,1—0,2	0,1—0,25
Основные продукты реакции	Альдегиды	Спирты	Альдегиды
Соотношение продуктов нормального строения и изомеров	80 : 20	88 : 12	92 : 8
Выход продуктов нормального строения в расчете на превращенный олефин	67	72	76

С точки зрения капиталовложений преимущество имеет процесс с использованием родиевой катализитической системы, с точки зрения расходов на катализатор оно пока остается за карбонилами кобальта. Высокая стоимость родия (почти в 3000 раз дороже кобальта) является, по-видимому, основным сдерживающим фактором его широкого использования в техническом карбонилировании. Достаточно отметить, что мировое производство родия в 1974 г. составило всего лишь 6 т. Решение вопроса о полной регенерации родиевого катализатора позволит осуществить в более широком масштабе перевод действующих установок окксисинтеза на использование этого высокоеффективного металла.

Синтез пропионового альдегида

Пропионовый альдегид является исходным сырьем для получения нормального пропанола и пропионовой кислоты, широко применяемых в сельском хозяйстве, химико-фармацевтической промышленности, в производстве полистирила и других отраслях.

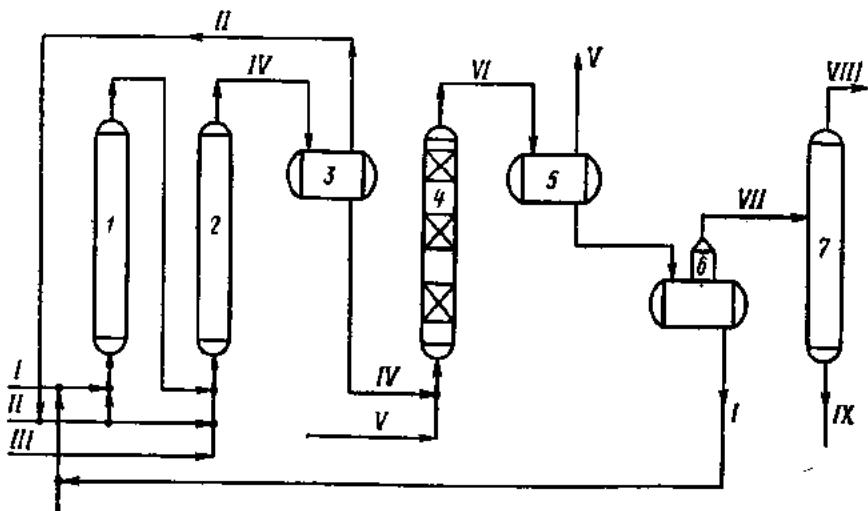


Рис. 8.4. Схема синтеза пропанола:

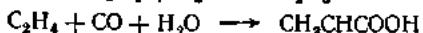
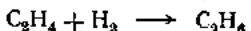
I — карбонилообразователь; 2 — реактор гидроформилирования; 3 и 5 — сепараторы; 4 — колонна декобальтизации; 6 — испаритель; 7 — ректификационная колонна; I/I — раствор нафтоната кобальта в кубиковом продукте; II — синтез-газ; III — этилен; IV — продукты гидроформилирования; V — воздух; VI — декобальтизованный продукт; VII — смесь пропионового альдегида, пропанола, пропионилформата и димеров; VIII — пропионовый альдегид; IX — кубовый продукт на складание.

Впервые производство пропионового альдегида методом окксосинтеза было осуществлено в Ферраро (Италия). Позднее установки по синтезу пропионового альдегида были освоены фирмами Union Carbide, Eastman Kodak Co и др.

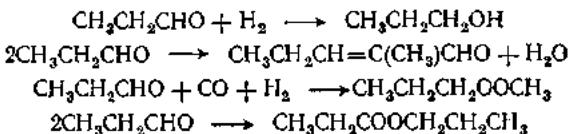
Сырьем для получения пропионового альдегида является этилен, CO и H_2 .



Параллельно с основной реакцией протекают и побочные превращения. Этилен может превращаться в этан, пропионовую кислоту и дистилкетон:



Пропионовый альдегид, в свою очередь, может гидрироваться в спирт, димеризоваться, а также превращаться в¹ пропилформиат и пропилпропионат:



Технологическая схема синтеза пропионового альдегида приведена на рис. 8.4. Раствор нафтената кобальта в кубовом остатке и часть синтез-газа по-даются в карбонилообразователь 1. Реакция образования карбонилов кобальта осуществляется при 170—180 °С и давлении 30 МПа. Продукты реакции из карбонилообразователя поступают в реактор гидроформилирования 2. Туда же подаются этилен и остальная часть синтез-газа. Гидроформилирование этилена протекает при 150—160 °С и 30 МПа. Продукты гидроформилирования в сепараторе 3 отделяются от непрореагированного синтез-газа и поступают на окислительную декобальтизацию в колонну 4, где они контактируют с воздухом при температуре 30—60 °С и давлении 0,2—0,4 МПа. Продукты декобальтизации отделяются от отработанного воздуха в сепараторе 5 и подаются в роторный испаритель 6. В испарителе отгоняется смесь пропионового альдегида и спирта, пропилформиата и димеров, которая направляется на ректификационную колонну 7. Жидкий остаток из испарителя, представляющий собой высококипящие продукты с растворенными в них солями кобальта, возвращается в процесс. В качестве дистиллята колонны 7 отбирается пропионовый альдегид, который далее направляется либо на окисление, либо на гидрирование. Кубовый продукт колонны 7 периодически отводится на сжигание.

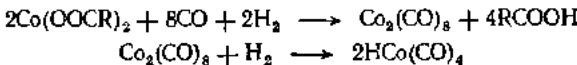
Выход пропионового альдегида при 95%-ной конверсии этилена составляет 85%.

Синтез масляных альдегидов

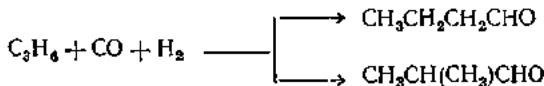
Нормальный масляный альдегид является исходным сырьем для получения таких важных для народного хозяйства продуктов, как 2-этоксигексанол, бутиловый спирт, этириол и др. Изомасляный альдегид преимущественно перерабатывается в изобутиловый спирт. Перспективными представляются синтезы на его основе неопентилгликоля и изобутилизобутиратов (гл. 10).

Советским Союзом совместно с ГДР разработан эффективный процесс производства масляных альдегидов гидроформилированием пропилена. В основу процесса положена нафтенатно-испарительная схема регенерации катализатора.

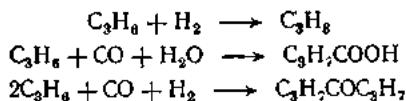
Нафтенат кобальта переводится с помощью CO и H₂ в дикобальтотракарбонил, который далее превращается в гидрокарбонил кобальта:



На стадии гидроформилирования образуются целевые альдегиды

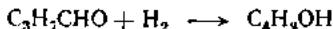


и ряд побочных продуктов — пропан, масляные кислоты и дипропилкетон!

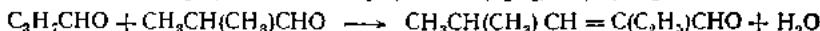


Последующими реакциями из масляных альдегидов получается целый ряд продуктов.

Бутиловые спирты:

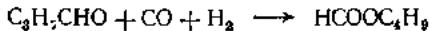


2-Этилгексенал и 2-этил-4-метилпентенал:



которые далее могут гидрироваться в соответствующие насыщенные альдегиды и спирты.

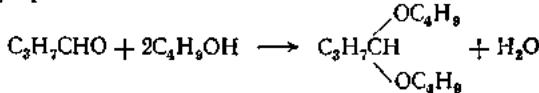
Бутилформиаты:



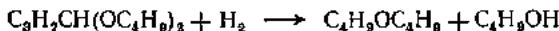
Бутилбутираты:



Дибутилбутираль:



Дибутиловый эфир:



Основная реакция на стадии декобальтизации — образование из карбонилов кобальта нафтената кобальта:



Из побочных реакций преобладает окисление небольшого количества альдегидов в масляные кислоты:



Технологическая схема синтеза масляных альдегидов приведена на рис. 8.5. Раствор нафтената кобальта в кубовом остатке и часть синтез-газа направляются в карбонильообразователь 1. Реакция образования карбонилов кобальта осуществляется при температуре 170—180 °С и давлении 23—30 МПа. Раствор карбонилов кобальта далее поступает в блок гидроформилирования, состоящий из двух последовательно соединенных реакторов 2 и 3. Туда же подаются пропан-пропилевая фракция, растворитель (толуол-рециркулят со стадии ректификации) и синтез-газ.

Гидроформилирование пропилена проводится при 110—150 °С и давлении 23—30 МПа. Тепло, выделяющееся в результате реакции, снимается через встроенные теплообменники. Продукты гидроформилирования в сепараторе 4 отделяются от непроеагировавшего синтез-газа, после чего дросселируются и направляются на окислительную декобальтизацию в реактор колонного типа 5. Продукты гидроформилирования контактируют с воздухом при 50—70 °С и давлении 0,3—0,4 МПа. Далее газо-жидкостная смесь в сепараторе 6 отделяется от отдувочных газов и направляется в ректификационную колонну 7. Дистиллят колонны (смесь масляных альдегидов и воды) отводится в емкость 8, где происходит ее расслаивание. Органический слой из емкости 8 направляется в колонну 9, а водный — на очистку. В колонне 9 происходит разделение нормального и изомасляного альдегидов. В виде дистиллята отбирается азеотроп изомасляного альдегида с водой, который отводится в емкость 10. В емкости происходит расслаивание продуктов. Органический слой — изомасляный альдегид — направляется на гидрирование, а водный слой — на очистку.

В виде бокового погона из нижней части колонны 9 отбирается нормальный масляный альдегид. Из куба колонны периодически выводится кубовый остаток, который присоединяется к питанию колонны 7. В виде бокового погона из нижней части колонны 7 отбираются толуол, бутилформиаты и остаточное количество масляных альдегидов и бутиловых спиртов. Эта смесь поступает на колонну 11. В виде дистиллята с колонны 11 отбираются азеотропы толуола с бутиловыми

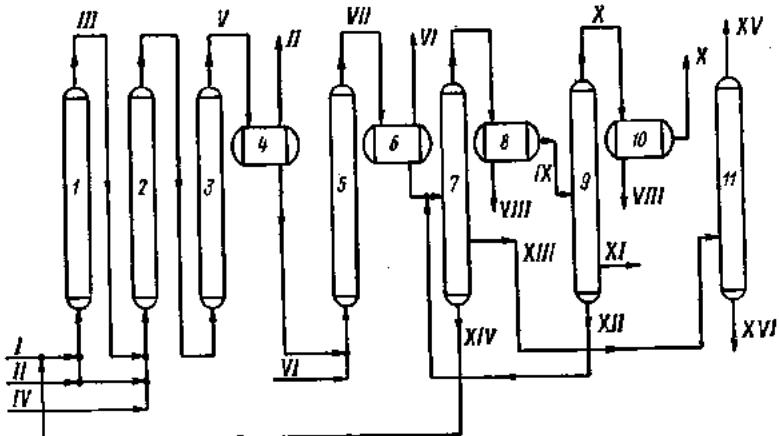


Рис. 8.5. Схема синтеза масляных альдегидов:

1 — карбонилообразователь; 2 и 3 — реакторы гидроформилирования; 4 и 6 — сепараторы; 5 — дикобальтизатор; 7, 9 и 11 — ректификационные колонны; 8 и 10 — емкости; I — раствор нафтената кобальта; II — синтез-газ; III — раствор карбонилов кобальта; IV — пропан-пропиленовая фракция; V — продукты гидроформилирования; VI — воздух; VII — декобальтизованный продукт; VIII — вода на очистку; IX — сырье масляные альдегиды; X — изомасляный альдегид; XI — нормальный масляный альдегид; XII — кубовые продукты; XIII — смесь толуола, бутилформиатов, масляных альдегидов и бутиловых спиртов; XIV — раствор нафтената кобальта в кубовом остатке; XV — азеотроп толуола с бутиловыми спиртами и бутилформиатами на омыление бутилформиата; XVI — толуол-рециркулят.

спиртами и бутилформиаты, которые направляются на стадию омыления бутилформиата. Кубовый продукт колонны 11, представляющий собой толуол-рециркулят, возвращается на стадию синтеза. Кубовый продукт колонны 7, содержащий димеры, тримеры, соли кобальта и нафтеновые кислоты, после перенапарения возвращается на стадию карбонилообразования.

Синтез спиртов C_7-C_9

Основное использование спирты C_7-C_9 нашли как компоненты пластификаторов. Фталаты этих спиртов являются высококачественными пластификаторами полихлорвиниловых смол. Пленки, изготовленные с фталатами спиртов C_7-C_9 , по физико-химическим показателям близки к пленкам, пластифицированным фталатами 2-этилгексанола.

Сырьем для получения спиртов C_7-C_9 является фракция олефинов крекинга парафинов 40—140 °C. Химизм процесса аналогичен синтезу масляных альдегидов и бутиловых спиртов (см. выше).

Технологическая схема получения спиртов C_7-C_9 приведена на рис. 8.6. Растворитель (углеводородная фракция со стадии ректификации) и синтез-газ поступают в кобальтизер 1, заполненный немзой, на которой осажден металлический кобальт. Образование карбонилов кобальта и их смыв осуществляется при температуре 100—150 °C и давлении 30 МПа. Раствор карбонилов кобальта смешивается с олеиновой фракцией и поступает в реактор гидроформилирования 2. Синтез альдегидов протекает при 145—160 °C. Продукты гидроформилирования

в сепараторе 3 отделяются от непропреагировавшего синтез-газа и направляются на декобальтизацию. Синтез-газ после сепаратора возвращается снова в процесс. Разложение карбонилов кобальта осуществляется при 150—170 °С в присутствии водорода в декатализере 4, заполненном пемзой. При этом металлический кобальт осаждается на насадке. При накоплении кобальта в аппарате газожидкостные потоки переключаются, причем декатализер 4 начинает играть роль кобальтизера 1, и наоборот.

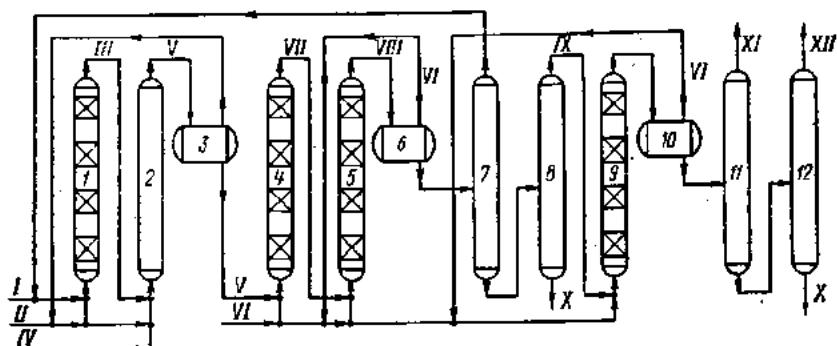


Рис. 8.6. Схема синтеза спиртов C_2-C_6 :

1 — кобальтизатор; 2 — реактор гидроформилирования; 3, 6 и 10 — сепараторы; 4 — декатализатор; 5 и 9 — колонны гидрирования; 7, 8, 11 и 12 — ректификационные колонны; 1 — растворитель; 11 — синтез-газ; 111 — раствор карбонилов кобальта; IV — фракция олефинов; V — продукты гидроформилирования; VI — водород; VII — декобальтизованный продукт; VIII — гидрогеназит; IX — сырье спирты; X — кубовые остатки на скижание; XI — легкие примеси; XII — товарные спирты.

Продукты декобальтизации далее направляются на гидрирование в колонну 5. Гидрирование альдегидов протекает на алюмо-цинк-хромовом катализаторе при 280—300 °С. Продукты гидрирования отделяются от водорода в сепараторе 6, после чего дросселируются и направляются в ректификационную колонну 7. В качестве погона колонны отбирается углеводородная фракция, представляющая собой смесь непрореагировавших олефинов с предельными углеводородами, которая используется как растворитель на стадиях кобальтизации. Кубовый продукт колонны 7 поступает в колонну 8, которая предназначена для выделения «сырых» спиртов. Спирт-сырец направляется в колонну 9 на гидроочистку, которая проводится на никель-хромовом катализаторе при 160—180 °С. Гидрогенизат после колонны 9 отделяется в сепараторе 10 от водорода и направляется на ректификацию в колонны 11 и 12. С верха колонны 11 отгоняются легкие примеси. Товарные спирты отбираются в колонне 12.

Товарные спирты C_2 — C_9 должны отвечать следующим техническим требованиям:

Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость
Плотность при 20 °С, кг/м³	830—840
Гидроксильное число, мг КОН/г	425—450
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,05
Число омыления, мг КОН/г, не более	0,5
Бромное число, г брома/100 г, не более	0,08
Содержание альдегидов в расчете на С₈, % (масс.), не более	0,05
Содержание углеводородов, % (масс.), не более	0,5

Синтез спиртов на основе олефинов дегидрирования нормальных парафинов C_{11} — C_{14} и C_{15} — C_{18}

Высшие жирные спирты приобретают все большее значение в народном хозяйстве. Основное количество высших спиртов расходуется для производства различных видов поверхностно-активных веществ, пластификаторов, смазочных масел, присадок и др. Кроме того, они широко используются в качестве растворителей, флотореагентов, экстрагентов, депрессаторов, а также в парфюмерии и фармацевтике.

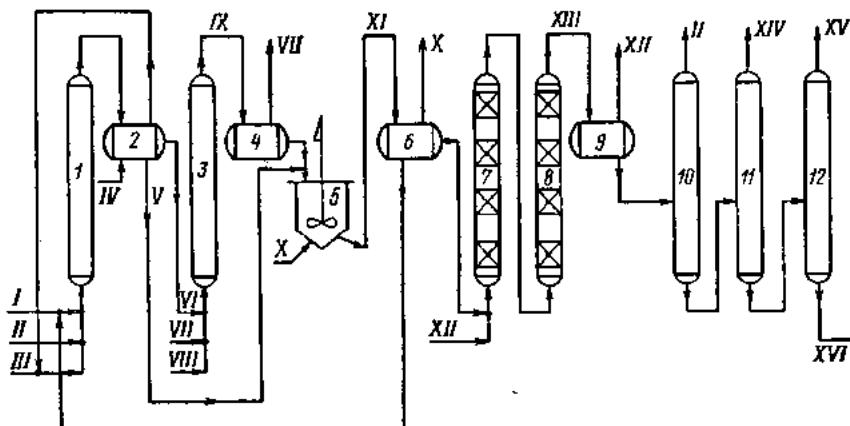


Рис. 8.7. Схема синтеза высших спиртов C_{12} — C_{15} :

1 — карбонилообразователь; 2, 4, 6 и 9 — сепараторы; 3 — реактор гидроформилирования; 5 — декобальтизатор; 7 и 8 — колонны гидрирования; 10, 11 и 12 — ректификационные колонны;

I — водный раствор ацетата кобальта; II — пентан-гексановая фракция; III — ретурный газ; IV — раствор перекиси водорода; V — водный раствор уксусной кислоты; VI — раствор карбонилов кобальта в пентан-гексановой фракции; VII — синтез-газ; VIII — олефины C_{11} — C_{14} ; IX — продукты гидроформилирования; X — воздух; XI — продукты декобальтизации; XII — водород; XIII — гидрогеназат; XIV — смесь углеводородов и воды; XV — товарные спирты C_{12} — C_{15} ; XVI — кубовый продукт из этилена.

Производство высших спиртов методом оккосинтеза на базе олефинов дегидрирования нормальных парафинов освоено фирмами Shell (США), Liqui Chimica (Италия), Kuhlman (Франция), Henckel (ФРГ) и др.

В ВНИИНЕФТЕХИМе разработана технология синтеза высших спиртов гидроформилированием фракций олефинов C_{11} — C_{14} и C_{15} — C_{18} . Спирты оккосинтеза характеризуются высоким качеством и позволяют получать на их основе биологически «мягкие» виды поверхностно-активных веществ. Расчеты показывают, что по уровню технико-экономических показателей этот метод синтеза высших спиртов превосходит все известные способы их получения.

Технологическая схема получения спиртов C_{12} — C_{15} приведена на рис. 8.7. Водный раствор ацетата кобальта, растворитель (пентан-гексановая фракция) и ретурный газ поступают в карбонилообразователь 1. Образование карбонилов кобальта протекает при 160—170 °C и 30 МПа. Затем смесь направляется в сепаратор для расслаивания на водную и органическую фазы. При этом гидрокарбонил кобальта распределяется между обеими фазами. Для полного его перевода в органическую фазу водный слой обрабатывается 10%-ным раствором перекиси водорода. При этом гидрокарбонил кобальта быстро окисляется в $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, который хорошо растворяется в пентан-гексановой фракции. Водный слой из сепаратора 2 далее направляется на стадию декобальтизации, а органический — в реактор гидроформилирования 3. Туда же подается синтез-газ и олефины C_{11} — C_{14} . Гидроформилирование высших олефинов осуществляется при 140—150 °C.

Продукты синтеза отделяются в сепараторе 4 от непрореагированного синтез-газа, после чего дросселируются и направляются на декобальтизацию. Декобальтизация осуществляется в аппарате 5 с мешалкой при 65—75 °С и давлении до 0,2 МПа водным раствором уксусной кислоты в присутствии воздуха. Продукты декобальтизации в сепараторе 6 отделяются от воздуха и расслаиваются. Водная фаза, содержащая ацетат кобальта и уксусную кислоту, направляется на карбонилирование, а органическая — на гидрирование в колонны 7 и 8. Гидрирование высших альдегидов осуществляется на алюмо-никель-титановом катализаторе при 180—240 °С. Догидрирование продуктов проводится на медно-хромовом катализаторе в тех же условиях. Гидрогенат в сепараторе 9 отделяется от водорода и направляется на ректификацию в колонну 10. С верха колонны отгоняется пентан-гексановая фракция, а кубовый продукт поступает на вакуумную колонну 11. В качестве дистиллята на этой колонне отгоняется смесь углеводородов и воды. Кубовый продукт колонны 11 подается на вакуумную колонну 12, сверху которой отбираются товарные спирты C_{12} — C_{15} . Кубовый продукт колонны периодически выводится на сжигание.

При конверсии олефинов 95% выход спиртов C_{12} — C_{15} составляет ~85%. Товарные спирты C_{12} — C_{15} должны отвечать следующим требованиям:

	Мягкий
Плотность при 20 °С, кг/м ³	830 ± 50
Гидроксильное число, мг KOH/g	270 ± 7
Кислотное число, мг KOH/g, не более	0,02
Число омыления, мг KOH/g, не более	0,3
Иодное число, г иода/100 г, не более	0,28
Содержание воды, % (масс.), не более	0,1
Средняя молекулярная масса	210 ± 5

Схема синтеза спиртов C_{16} — C_{19} принципиально не отличается от описанной выше.

В 1966 г. в Хьюстоне (США) фирмой Shell пущена первая промышленная установка по производству высших спиртов гидроформилированием олефинов C_{11} — C_{13} в присутствии кобальт-fosфинового комплекса. Синтез спиртов осуществлялся при температуре 150—220 °С и давлении 5—15 МПа.

Важным преимуществом этого процесса является существенное увеличение выхода спиртов с прямой цепью (до 80%). По строению эти спирты близки к спиртам, получаемым на базе природных масел. Кроме того, использование модифицированных катализаторов позволяет получать спирты в одну стадию, поскольку образующиеся альдегиды в условиях реакции легко гидрируются в соответствующие спирты.

Получаемые по этой технологии высшие спирты в США и Канаде носят название «Неодоль», а в Европе и Японии их называют «Добанол». Однако оба продукта имеют одни и те же характеристики. Спирты оккосинтеза, получаемые с использованием модифицированного катализатора, характеризуются высокой чистотой:

	Добавл- пол-23	Добав- пол-25	Добав- пол-46
Цветность по шкале Американской ассоциации здравоохранения	6	8	9
Показатель преломления при 30 °С	1,440	1,442	1,442
Температура застывания, °С	17,5	20,6	30,4
Гидроксильное число, мг KOH/g	283	271	254
Кислотное число, мг KOH/g	0,02	0,02	0,02
Число омыления, мг KOH/g	0,32	0,30	0,29
Иодное число, г иода/100 г	0,15	0,28	0,29
Содержание углеводородов, % (масс.)	$<0,2$	$<0,2$	$<0,2$
Влажность, % (масс.)	0,06	0,09	0,09
Распределение по числу атомов углерода, %:			
C_{12}	43	20	1
C_{13}	56	31	1

C ₁₄	1	33	64
C ₁₆	—	16	34
Средняя молекулярная масса	195	208	213
Среднее содержание спиртов нормального строения, %	82	80	75

Производные добавок биоразлагаются почти с теми же скоростями, что и производные спиртов натурального происхождения.

Гидроформилирование. Л., «Химия», 1972. 253 с.

Оксосинтез. Л., Гостехиздат, 1963. 214 с.

Ганкин В. Ю., Рыбаков В. А. и др. «Кинетика и катализ», 1973, т. 14, № 5, с. 1149—1153.

Ганкин В. Ю., Рыбаков В. А. Тезисы Всесоюзного совещания по проблеме механизма гетерополитических реакций, Ленинград, Изд-во ЛГУ, 1974, с. 22—23.

Cornils B., Payer R. Hydrocarb. Process., 1975, v. 54, № 6, p. 83—91.

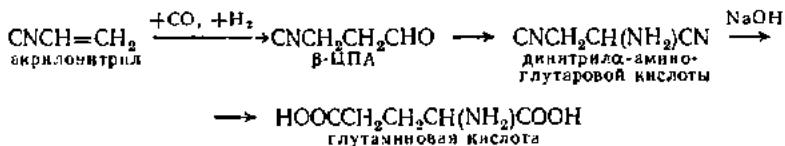
Smith P. Platinum Metals Rev., 1975, № 3, p. 93.

Кацнелсон М. Г. и др. Современное состояние и тенденции развития процесса оксосинтеза. М., ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1977. 65 с.

8.5. Гидроформилирование ненасыщенных нитрилов. Синтез β-цианпропионового альдегида

Сопряженные и несопряженные ненасыщенные нитрилы также могут вступать в реакции гидроформилирования. Однако гидроформилирование ненасыщенных нитрилов имеет специфические особенности, связанные с наличием в исходном соединении реакционноспособной нитрильной группы. Ход реакции сильно зависит от растворителя. Подробно до сих пор исследован только акрилонитрил. Присоединение альдегидной группы при гидроформилировании акрилонитрила протекает преимущественно в β-положении.

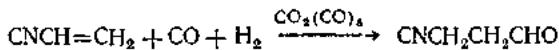
На основе β-цианпропионового альдегида (β-ЦПА) получают ряд ценных полифункциональных соединений. Наиболее важным из них является D, L-глутаминовая кислота, получаемая превращением β-ЦПА по реакции Штреккера в динитрил-α-аминоглутаровой кислоты с последующим ее гидролизом:



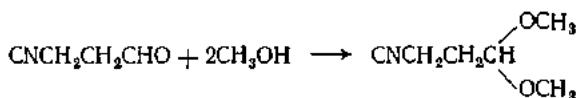
Практическое осуществление синтеза глутаминовой кислоты обусловлено растущей потребностью пищевой промышленности и сельского хозяйства в аминокислотах. Мировое производство D, L-глутаминовой кислоты в 1972 г. составило 180 тыс. т. Потребность в аминокислотах ежегодно возрастает в среднем на 10%.

На основе β-ЦПА получают и другие аминокислоты — триптофан, лизин и орнитин.

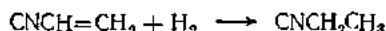
Гидроформилирование акрилонитрила осуществляют в присутствии карбонилов кобальта:



При проведении реакции в спиртовой среде (например, в метаноле) образуются соответствующие диалкилацетали β-ЦПА:

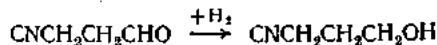


Основными побочными реакциями при гидроформилировании акрилонитрила являются гидрирование акрилонитрила в пропионитрил



и конденсация акрилонитрила с образованием ди-, три- и тетрамеров.

Среди вторичных превращений β -ЦПА преобладают реакции полимеризации и гидрирование его до γ -гидроксибутиронитрила:



В оптимальных условиях ($100-140^\circ\text{C}$, $20-30$ МПа) при конверсии акрилонитрила 91–96% выход побочных продуктов составляет 15–25%.

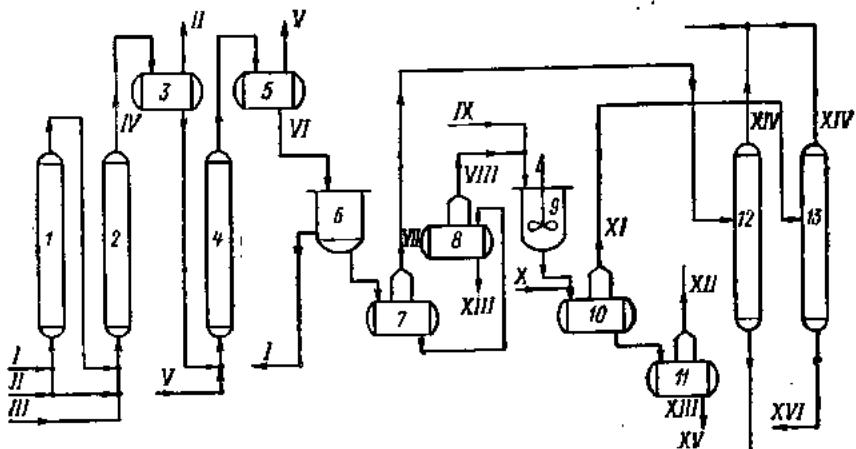
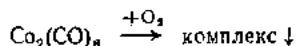


Рис. 8.8. Схема синтеза β -цианопропионового альдегида:

I — карбонилообразователь; 2 — реактор гидроформилирования; 3 и 5 — сепараторы; 4 — декобальтизатор; 6 — фильтр; 7, 8, 10 и 11 — испарители; 9 — гидролизер; 12 и 13 — ректификационные колонны;
I — система катализатора в метаноле; II — синтез-газ; III — акрилонитрил; IV — продукты гидроформилирования акрилонитрила; V — воздух; VI — декобальтизованный продукт; VII — смесь воды с метанолом; VIII — фракция диметилакетата β -ЦПА; IX — водный раствор соляной кислоты; X — водный раствор соды; XI — смесь воды, метанола и легкокипящих побочных продуктов; XII — товарный β -ЦПА; XIII — кубовый продукт на сжигание; XIV — метанол в рецикл; XV — вода на очистку; XVI — соляная кислота.

При обработке продуктов гидроформилирования акрилонитрила кислородсодержащим газом карбонилы кобальта превращаются в нерастворимый в продукте азотсодержащий комплекс, который отделяется от жидкой фазы фильтрацией:



Технологическая схема синтеза β -ЦПА представлена на рис. 8.8. Суспензия катализаторного комплекса в метаноле подается в карбонилообразователь 1. Туда же поступает часть синтез-газа. Образование карбонилов кобальта осуществляется при 30 МПа и 170°C . Из карбонилообразователя продукты поступают в реактор гидроформилирования 2, в нижнюю часть которого одновременно поступают синтез-газ и акрилонитрил. Гидроформилирование последнего осуществляется при 30 МПа и 120°C . Продукты гидроформилирования далее отделяются от непререагировавшего синтез-газа в сепараторе 3 и подаются на декобальтизацию

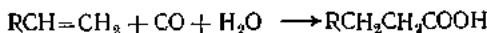
в аппарат 4. Декобальтизация осуществляется обработкой реакционной смеси воздухом при 40—45 °С и 0,4—0,5 МПа. При этом карбонилы кобальта переходят в комплекс, нерастворимый в жидкой фазе. Продукты декобальтизации в сепараторе 5 отделяются от воздуха и подаются на фильтр 6. Кобальтовый комплекс промывается на фильтре ацетоном, после чего суспенсируется в метаноле и возвращается снова в карбонилообразователь.

Декобальтированный продукт после фильтра поступает на испаритель 7, где под вакуумом (остаточное давление 20 мм рт. ст.) отгоняется смесь воды с метанолом, которая подается на колонну 12. Кубовый продукт из испарителя 7 поступает на испаритель 8. Во втором испарителе (остаточное давление 5 мм рт. ст.) отгоняется фракция диметилацетала β-ЦПА, которая далее поступает в гидролизер 9. Гидролиз диметилацетала β-ЦПА осуществляется 0,2%-ным раствором соляной кислоты при 50—80 °С. Продукты гидролиза на выходе из аппарата 9 нейтрализуются 10%-ным водным раствором соды и направляются в испаритель 10. В качестве погона из испарителя отгоняется смесь воды, метанола и легко кипящих побочных продуктов, которая отводится на ректификационную колонну 13. Кубовый продукт из испарителя 10 поступает на испаритель 11, из которого в качестве погона отбирается товарный β-ЦПА. Кубовый продукт испарителей 8 и 11 отводится на сжигание.

Регенерация растворителя осуществляется на ректификационных колоннах 12 и 13. С верха обеих колонн отбирается метанол, который возвращается снова в процесс. Из куба колонны 13 отбирается соляная кислота, используемая для гидролиза диметилацетала β-ЦПА.

8.6. Гидрокарбоксилирование олефинов. Синтез нео-кислот (процесс Каха)

Гидрокарбоксилированием олефинов можно синтезировать различные моно-карбоновые кислоты:



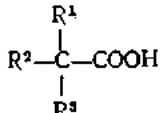
Впервые взаимодействие олефинов с водой и окисью углерода удалось осуществить в присутствии неорганических кислот в очень жестких условиях (70—90 МПа).

Синтез пропионовой кислоты из этилена реализован в промышленном масштабе в ФРГ фирмой BASF в 1966 г. Представляется весьма перспективным и синтез высших кислот гидрокарбоксилированием олефинов.

При осуществлении реакции гидрокарбоксилирования гексена-1 в мягких условиях (15 °С, атмосферное давление) реакция протекает по цепному механизму при участии координационно-ненасыщенных соединений, выступающих в роли активных частиц.

Реппе впервые было показано, что образование кислот из олефинов, CO и H₂O может успешно катализироваться карбонилами металлов. Наиболее активным катализатором реакции гидрокарбоксилирования оказался карбонил кобальта. В некоторых случаях карбонилы никеля более селективны. Эффективным катализатором реакции гидрокарбоксилирования являются также каталитические системы, содержащие палладий, фосфорную или серную кислоту. В качестве промоторов реакции широко используют пиридин или инд.

Монокарбоновые кислоты, содержащие в своей структуре четвертичный углеродный атом,



получили название нео-кислот. Наличие нео-пентильной группы обуславливает существенные отличия физико-химических свойств нео-кислот от обычных жирных кислот. Так, нео-кислоты имеют более низкие температуры плавления, более

высокую вязкость, обладают неограниченной растворимостью в обширном ассортименте органических соединений по сравнению с кислотами нормального строения. Благодаря этим свойствам нео-кислоты нашли широкое использование в различных отраслях промышленности.

Впервые нео-кислоты были синтезированы в 1955 г. Кохом взаимодействием олефинов с окисью углерода и водой в присутствии концентрированной серной кислоты. Позднее был найден ряд других кислых катализаторов — фтористый водород, фосфорная кислота, смесь трехфтористого бора с фтористым водородом, H_3PO_4/BF_3 и др. Катализатор не должен содержать воду. Даже при использовании 90%-ной H_2SO_4 выходы целевых кислот резко падают. По сравнению с H_2SO_4 катализаторы, содержащие трехфтористый бор, обнаруживают более

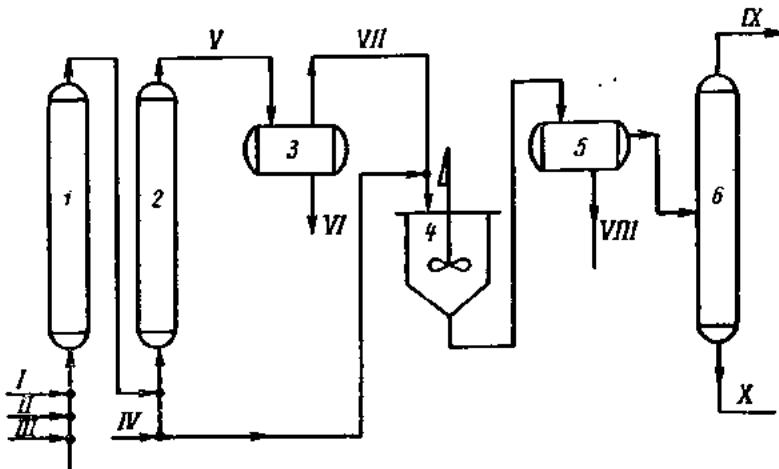
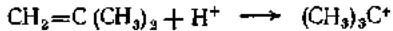


Рис. 8.9. Схема синтеза нео-кислот:

I и 2 — реаторы; 3 и 5 — отстойники; 4 — промывная емкость; 6 — ректификационная колонна;
I — окись углерода; II — олефины; III — катализатор; IV — вода; V — реакционная смесь;
VI — катализатор для регенерации; VII — сырье кислоты; VIII — промывная вода на очистку; IX — товарные нео-кислоты; X — кубовый остаток на скижание.

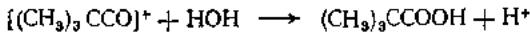
слабую активность в отношении изомеризации и дают меньше кислот с третичными радикалами. Значительное влияние на выходы оказывает соотношение количеств кислого катализатора и олефинов. Оптимальное мольное отношение олефин/кислый катализатор составляет 1 : (5÷10). Синтез кислот по Коху обычно проводят при 50—100 °C и 5—15 МПа.

На первой стадии процесса сначала из олефина и протона катализатора образуется карбкатион



к которому затем присоединяется окись углерода с образованием ацил-иона
 $(CH_3)_3C^+ + CO \longrightarrow [(CH_3)_3CCO]^+$

Гидролизом ацил-иона через протонизированную кислоту как промежуточную ступень образуется свободная органическая кислота:



Первая промышленная установка по получению нео-кислот производительностью 5000 т/г была пущена фирмой Shell в Пернисе (близ Роттердама). Позднее их промышленное производство было организовано фирмами Enjay Chemical Co, Esso (США), Baier (ФРГ), ICI (Англия) и др.

Технологическая схема синтеза кислот по Коху приведена на рис. 8.9. Олефин, окись углерода и катализатор (H_3PO_4/BF_3) проходят первую ступень

синтеза — реактор 1, а затем направляются в реактор 2, куда подается и вода. Образование кислот осуществляется при 70 °С и 7 МПа. Продукты реакции в отстойнике 3 отделяются от катализатора и поступают в емкость 4, где промываются водой от остатка кислого катализатора. Катализатор из отстойника 3送водится на регенерацию. Продукты синтеза далее отделяются в отстойнике 5 от промывных вод и подаются на ректификационную колонну 6, на которой выделяются товарные нео-кислоты.

Рыбаков В. А. и др. «Кинетика и катализ», 1976, № 5, с. 1209—1213; 1977, № 2, с. 405—407.
В. кн.; Фальбе Ю. Синтезы на основе окиси углерода. М., «Химия», 1971, с. 127—130.

8.7. Гидрокарбоалкоксилирование олефинов. Синтез этилбутиратов

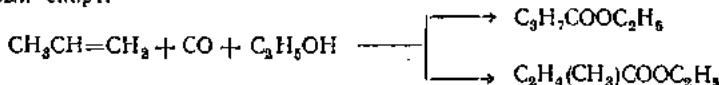
Гидрокарбоалкоксилированием олефинов, т. е. их взаимодействием с окисью углерода и спиртами, можно синтезировать сложные эфиры.

Наиболее активным катализатором гидрокарбоалкоксилирования олефинов являются карбонилы кобальта. Карбонили родия и иридия проявляют слабую активность при неудовлетворительной селективности. Карбонили железа и никеля еще менее активны. Довольно успешно катализируют реакцию гидрокарбоалкоксилирования карбонилы рутения и комплексные соединения палладия.

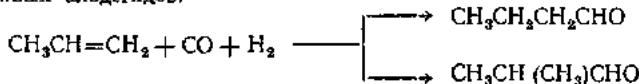
Скорость карбонилирования олефинов окисью углерода с присоединением спирта в присутствии карбонилов кобальта сильно увеличивается при добавлении к окиси углерода небольших количеств водорода, который способствует образованию гидрокарбонила. Весьма эффективным промотором в реакции гидрокарбоалкоксилирования является пиридин.

Этилбутират может использоваться в качестве растворителя лаков и красок взамен бутилацетата и этилацетата.

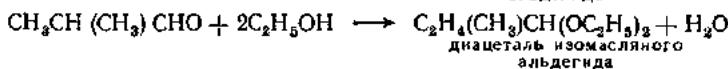
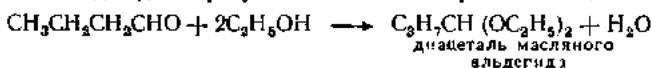
Сырьем для получения этилбутиратов являются пропилен, окись углерода и этиловый спирт:



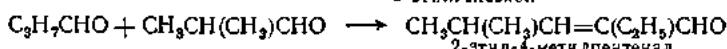
Присутствие в окиси углерода до 7—8% (об.) водорода приводит к образованию масляных альдегидов:



Масляные альдегиды в присутствии избытка спирта легко ацетализируются:



Кроме того, масляные альдегиды могут вступать в реакцию альдольной конденсации:



Оптимальными условиями проведения реакции являются температура 180 °С и давление 20 МПа. В этих условиях при конверсии пропилена 95% селективность по целевым продуктам (этилбутират + этилизобутират) составляет ~90%.

Технологическая схема синтеза этилбутиратов приведена на рис. 8.10. Раствор нафтената кобальта в кубовом продукте и синтез-газ поступают в карбонилюобразователь 1, где при 180 °C происходит образование карбонилов кобальта. Из карбонилюобразователя реакционная смесь подается в реактор гидрокарбоалкооксигенации 2. Туда же поступают пропилен и этиловый спирт. Продукты гидрокарбоалкооксигенации отделяются в сепараторе 3 от газов и поступают на декобальтизацию в насадочную колонну 4. Перевод гидрокарбонилов кобальта в маслорасторимые соли осуществляется обработкой жидким воздухом

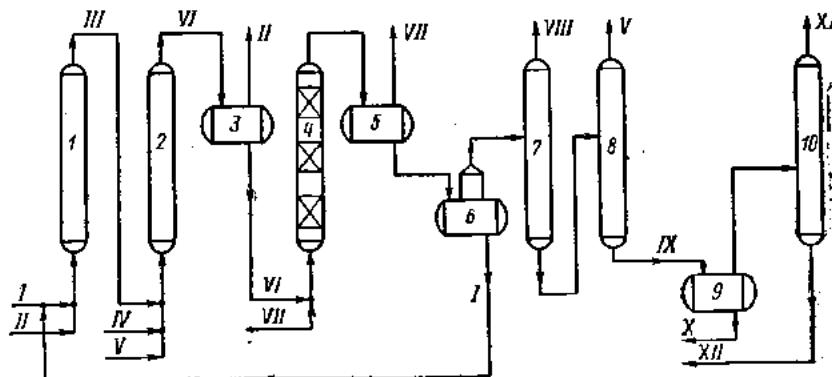


Рис. 8.10. Схема синтеза этилбутиратов:

1 — карбонилюобразователь; 2 — реактор гидрокарбоалкооксигенации; 3 и 5 — сепараторы; 4 — колонна декобальтизации; 6 — испаритель; 7, 8 и 10 — ректификационные колонны; 9 — отстойник;

I — раствор нафтената кобальта в кубовом продукте; II — синтез-газ; III — продукты карбонилюобразования; IV — пропилен; V — этиловый спирт; VI — продукты гидрокарбоалкооксигенации; VII — воздух; VIII — смесь нормального и изомасляного альдегидов; IX — этилбутират + вода; X — вода на очистку; XI — товарный этилбутират; XII — кубовый остаток на сжигание.

при 40—45 °C. Продукты декобальтизации отделяются в сепараторе 5 от отработанного воздуха и направляются на испаритель 6, где происходит отделение жидких продуктов от раствора катализатора в высококипящих компонентах. Отгон испарителя 6 подается в ректификационную колонну 7, на которой отгоняется смесь нормального и изомасляного альдегидов. Кубовый продукт колонны 7 поступает на колонну 8, где в виде дистиллята отводится этиловый спирт. Кубовый продукт колонны 8 подается в отстойник 9, откуда нижний — водный — слой направляется на очистку, а верхний — органический — на колонну 10. С верха колонны 10 отбирается товарный этилбутират. Кубовый остаток колонны периодически выводится на сжигание.

8.8. Карбонилирование спиртов

Карбонилированием спиртов можно синтезировать насыщенные кислоты с числом атомов углерода на один больше, чем в исходном спирте:



В реакцию карбонилирования могут быть вовлечены первичные, вторичные, третичные спирты, а также диолы. Вторичные и третичные спирты реагируют легче первичных.

Наибольший практический интерес представляет получение этим методом уксусной и пропионовой кислот. Реакции карбонилирования спиртов сильно экзотермичны. При карбонилировании, например, метанола выделяется тепло (2200 кДж на 1 килограмм уксусной кислоты).

Основная трудность при реализации процессов карбонилирования спиртов связана с агрессивностью реакционной смеси, контакта с которой не выдерживают ни специальные стали, ни даже платиновая, титановая или tantalовая футеровки. Стойким оказался только сплав хастеллой С (Ni, Mo, Cr).

Реакцию карбонилирования спиртов осуществляют в широком интервале температур (80–300 °C) и давлений (0,1–70 МПа).

Синтез уксусной кислоты из метанола впервые был разработан и осуществлен в промышленном масштабе фирмой BASF.

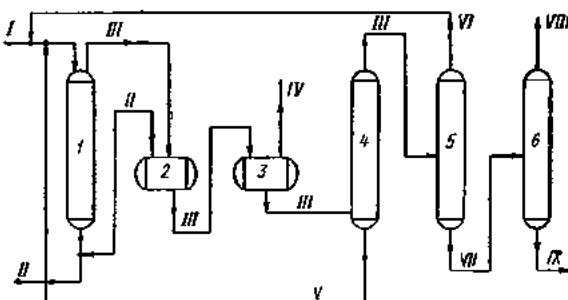


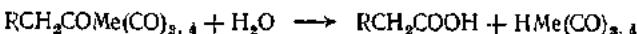
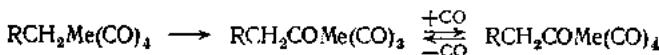
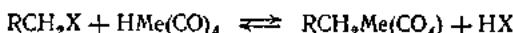
Рис. 8.11. Технологическая схема синтеза уксусной кислоты карбонилированием метанола:

I — колонна синтеза; 2 — сепаратор высокого давления; 3 — сепаратор низкого давления; 4, 5 и 6 — ректификационные колонны;
I — метанол + катализатор; II — оксис углерода; III — продукты синтеза; IV — отработанный газ; V — раствор катализатора; VI — метанол; VII — кислота-сырец; VIII — товарная уксусная кислота; IX — кубовый остаток на скажание.

Предполагается, что при синтезе кислот из спиртов первоначально происходит расщепление связи углерод–кислород с образованием галогеналкила:



Галогеналкил далее взаимодействует с гидрокарбонилом металла с образованием алкилкарбонилов, ацилкарбонилов и кислот:



Гидрокарбонил металла получается по уравнению:



По-видимому, промотирующее влияние галогеноводородных кислот объясняется образованием в их присутствии галогензамещенных гидрокарбонилов металла



которые обладают большей кислотностью и каталитической активностью по сравнению с незамещенными гидрокарбонилами.

Реакцию карбонилирования спиртов могут катализировать как кислые (фосфорная и серная кислоты, смесь трехгексистого бора с водой), так и щелочные (алкоголяты щелочных металлов) агенты.

Однако наиболее эффективными катализаторами являются соединения никеля, кобальта, железа, рения, рутения и палладия. Эти элементы вводятся в реакционную зону в виде карбонилов, галогенидов или комплексных солей. В ка-

честве промоторов используются иод, иодистый метил, иодистоводородная кислота.

Особенно эффективны катализаторы на основе родия, промотированного иодом. В их присутствии синтез уксусной кислоты из метанола успешно протекает при сравнительно низких давлениях (3 МПа и ниже), причем достигается практически количественный выход уксусной кислоты (~99%). Катализатор может быть использован многократно.

На рис. 8.11 приведена технологическая схема синтеза уксусной кислоты из метанола, освоенная в промышленном масштабе фирмой BASF в Людвигсхафене. Процесс проводят с применением каталитической системы кобальт $\text{+} \text{-}$ иод. Раствор катализатора в метаноле поступает в верх колонны синтеза 1, а снизу подается окись углерода. Синтез осуществляется при 250 °C и 70—75 МПа. Реакционная смесь из колонны синтеза поступает вначале в сепаратор высокого давления 2, а затем — в сепаратор низкого давления 3. Непрореагировавшая окись углерода из сепаратора 3 снова возвращается в процесс. Жидкие продукты далее отделяются на колонне 4 от катализатора и подаются на ректификационную колонну 5. Раствор катализатора возвращается в колонну синтеза. С верха колонны 5 отбирается непрореагировавший метанол, а кислота-сырец подается в колонну 6, где выделяется товарная уксусная кислота. Кубовый остаток колонны 6 периодически отводится на скижание.

Выход уксусной кислоты составляет 90% в расчете на метанол.

В. кн.: Фальбе Ю. Синтезы на основе окиси углерода. М., «Химия», 1971, с. 124—126.
Алиев Я. Ю. Карбонилирование органических соединений. Ташкент, «Наука», 1964, 204 с.

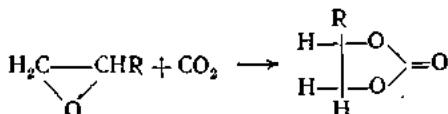
Халитуна М. А., Ганкин В. Ю., Рыбаков В. А. ЖПХ. 1975, т. 48, № 5, с. 1118—1121.

8.9. Синтез алкиленкарбонатов на основе α -окисей олефинов и двуокиси углерода

Алкиленкарбонаты (циклические эфиры угольной кислоты и гликолов) в последние годы нашли широкое промышленное использование в качестве эффективных растворителей высокомолекулярных соединений, экстрагентов ароматических углеводородов и как исходные продукты для некоторых синтезов. Алкиленкарбонаты (в основном этилен- и пропиленкарбонат) производятся в промышленном масштабе в США, ФРГ, Японии.

Известно несколько методов синтеза алкиленкарбонатов. Они могут быть получены из этиленгликоля и фосгена, переэтерификацией дигидкарбоната и этиленгликоля, из этиленхлоргидрина и бикарбоната натрия, из α -окисей олефинов и двуокиси углерода. Из перечисленных методов промышленное значение имеет лишь последний, который был разработан в 1943 г. в Германии.

В качестве катализатора реакции конденсации эпоксидов с двуокисью углерода



может быть использована гидроокись натрия, безводные галогениды кальция и магния, пиридин, хинолин, акридин, пиразол и некоторые алифатические третичные амины. Наиболее эффективными катализаторами процесса являются галогениды щелочных металлов и четвертичных аммониевых оснований.

Реакцию конденсации эпоксисоединений с двуокисью углерода обычно проводят при температуре 150—200 °C, давлении 7—10 МПа и концентрации катализатора 0,3—0,5% (масс.). В этих условиях достигается практически количественный выход алкиленкарбонатов как для окисей этилена и пропилена, так и для окисей изобутилена, циклогексена и стирола.

Реакция взаимодействия окисей этилена и пропилена с двуокисью углерода в присутствии галогенидов имеет первый порядок по α -окиси и по катализатору

и не зависит от концентрации двуокиси углерода. Энергия активации реакции конденсации окиси этилена с двуокисью углерода составляет 81,1 кДж/моль, а окиси пропилена — 41,9 кДж/моль.

Технологическая схема получения алкиленкарбонатов приведена на рис. 8.12. Окись этилена или пропилена из сырьевых емкостей насосом 8 подается в реактор 1. Туда же насосом 9 подается раствор катализатора в соответствующем алкиленкарбонате и компрессором 7 — двуокись углерода под давлением 7—10 МПа. Перемешивание реакционной смеси осуществляется циркуляционным насосом 6. Из реактора смесь поступает в отстойную емкость 2 (второй реагент),

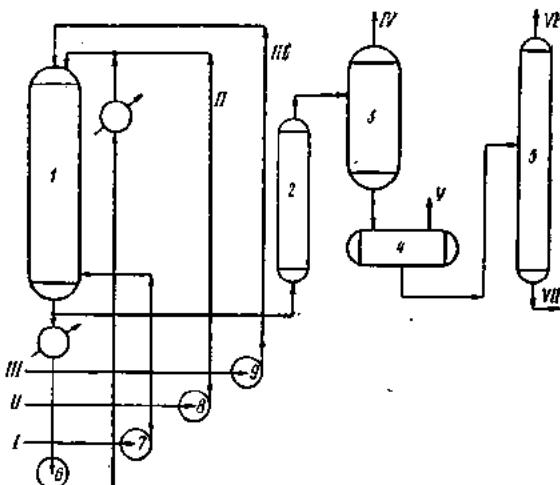


Рис. 8.12. Технологическая схема синтеза алкиленкарбонатов:

1 — реактор; 2 — отстойная емкость; 3 — сепаратор; 4 — емкость для алкиленкарбоната-сырца; 5 — ректификационная колонна; 6, 7, 8 и 9 — насосы; VI — двуокись углерода; III — окись алкилена; IV — раствор катализатора; V — избыточная двуокись углерода; VII — непрореагировавшая окись алкилена и двуокись углерода; VI — алкиленкарбонат; VII — кубовый остаток (раствор катализатора).

где реакция доходит до конца) и далее — в сепаратор 3. Там при нормальном давлении избыток двуокиси углерода отделяется от жидких продуктов. Оставшееся небольшое количество растворенной двуокиси углерода и непрореагировавшая окись алкилена отделяются в емкости для сырца 4. Сырец подвергается ректификации при пониженном давлении (50 мм рт. ст. или менее). Товарный алкиленкарбонат высокой чистоты отбирается с верха колонны 5. Кубовый остаток, представляющий собой раствор катализатора в алкиленкарбонате, вновь используется в синтезе.

Алкиленкарбонаты. Сборник научных трудов, ВНИИНЕФТЕХИМ. Ленинград, 1975, 94 с.

Коренакова О. П., Кваша В. Б. Хим. пром., 1961, № 9, с. 625—628.
Reppel W. J. Ind. a Eng. Chem., 1958, v. 50, № 5, p. 767—770.

8.10. Синтез гликолей

Гликоли относятся к многотоннажным продуктам основного органического синтеза. Их производство организовано многими зарубежными фирмами: Dow Chemical Co, Jefferson Chemical Co Inc., Union Carbide Chemical Co, Olin Mathieson Chemical Corp., Shell Development Co, ICI, Nipkow-Chemie SA, BASF, Chemische Werke Hüls AG, Farbwereke Höchst, Nippon Shokubai Kagaku kogou Co.

Наиболее важным из двухатомных спиртов является этиленгликоль, производство которого в США превышает 1 млн. т в год. Этиленгликоль используется

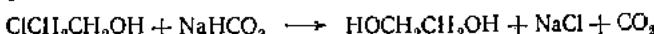
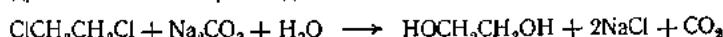
в качестве антифриза, полупродукта для синтеза полизифирных смол и волокон, пластификатора, гидравлической жидкости и растворителя в бумажной, кожевенной, текстильной, парфюмерной и других отраслях промышленности.

Пропиленгликоль в ряде областей использования может заменить этиленгликоль. Нетоксичность пропиленгликоля определила возможность использовать его в качестве увлажнителя в пищевой промышленности, а также в производстве пленок для упаковки пищевых продуктов.

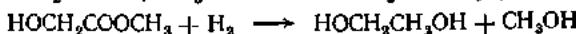
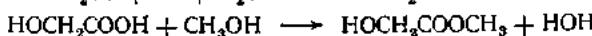
Области использования ди- и триэтиленгликоля в значительной мере перекрываются. Они применяются как осушители газов, селективные экстрагенты ароматических углеводородов из катализаторов рафинирования, смазочные средства, гидравлические жидкости, дезинфицирующие средства, растворители, а также используются в производствах полизифирных смол и пластификаторов.

Полигликоли находят применение в качестве смазок, высокотемпературных теплоносителей, пеногасителей,мягчителей и др.

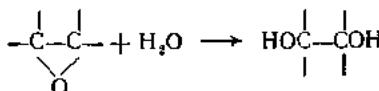
В промышленном масштабе гликоли получают несколькими методами:



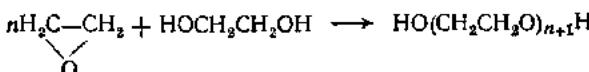
Из синтез-газа (или формальдегида) по реакциям:



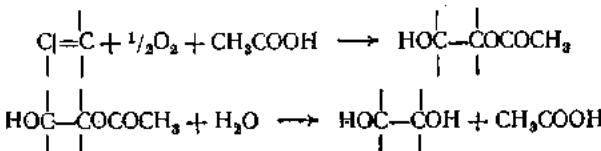
Гидратацией окиси олефина:



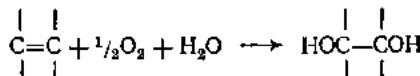
Оксикалированием гликолей:



Окислением олефина в растворе карбоновой кислоты:



Прямым гидроксилированием олефина:



Первое промышленное производство этиленгликоля гидролизом этиленхлоргидрина было организовано в начале 20-х гг. фирмой Union Carbide. Гидролиз проводили в водном растворе, содержащем 20% (масс.) этиленхлоргидрина и стехиометрическое количество гидрокарбоната натрия, при 70—80 °C в течение

4—6 ч. Выделяющаяся двуокись углерода пропускалась через 20%-ный раствор гидроксида натрия для образования гидрокарбоната натрия и, таким образом, циркулировала в системе. Выход этиленгликоля составлял 90% от теоретического. Получение этиленгликоля гидролизом дихлорэтана осуществляли в интервале температур 175—220 °С и давлении 1—2,5 МПа при непрерывном добавлении гидроксида натрия к раствору (при этом с помощью фосфатного буфера поддерживалось pH = 2—4). В настоящее время эти процессы утратили промышленное значение вследствие сравнительно низкой рентабельности и значительного количества отходов производства.

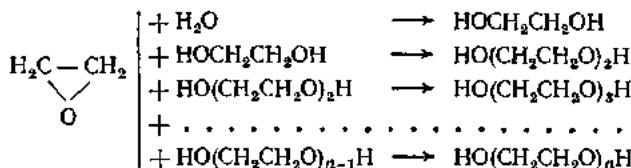
Получение этиленгликоля из формальдегида организовано в США фирмой E. I. du Pont de Nemours and Co. По этому способу смесь паров формальдегида и воды (объемное соотношение 1 : 1) абсорбируется водным раствором гликолевой кислоты (мольное соотношение 1 : 2) с примесью катализитических количеств серной кислоты и затем пропускается через реактор вместе с избытком окиси углерода при 200 °С и 70 МПа (время контакта 5 мин). В результате образуется гликолевая кислота (выход 90—95%), выделяемая перегонкой при пониженном давлении. После этерификации гликолевой кислоты метиловым спиртом и очистки эфира перегонкой, проводится гидрирование метилового эфира гликолевой кислоты при 200 °С и 3 МПа в присутствии катализатора медь—хромат бария. На стадии восстановления получают этиленгликоль с выходом 90%. Данный метод не получил широкого распространения вследствие многостадийности и высокой коррозионности среды, но может быть перспективным при снижении стоимости и расширения производства синтез-газа.

Основной промышленный метод получения гликолей в ССР и за рубежом — гидратация окисей олефинов, многотонажное производство которых организовано во многих странах. В качестве катализаторов используют кислоты или щелочи. Кислотный катализ применяют преимущественно в процессах полученияmonoалкиленглиолов. Добавление щелочи катализирует образование ди-, три- и полигликолей.

Высококачественный этиленгликоль получают в промышленности некatalизированной гидратацией окиси этилена при мольном отношении вода/окись этилена 16—20, температуре 190—200 °С, давлении около 2 МПа и продолжительности контакта 40 мин. Гидролизат, представляющий собой разбавленный водный раствор гликолей, концентрируют отгонкой воды до 15%-ного содержания и подвергают ректификации. Водный конденсат рециркулируют на синтез. Селективность превращения окиси этилена составляет: в этиленгликоль — 82—86%; в диэтенгликоль — 12—14%; в триэтенгликоль — 2—3%.

Параметры процесса получения пропиленгликоля аналогичны, за исключением мольного соотношения вода/окись пропилена, которое превышает 20.

Реакционная схема процесса гидратации окисей олефинов представляет собой систему необратимых последовательно-параллельных реакций, протекающих с образованием monoалкиленглиолов и продуктов их оксиэтилирования:



Выход различных гликолей при некатализированной гидратации определяется только мольным соотношением исходных реагентов: окиси олефина и воды.

С повышением содержания окиси этилена в шихте увеличивается выход продуктов оксиэтилирования этиленгликоля и возникает необходимость в принудительном теплосъеме.

Значения констант скорости реакций при мольном соотношении вода/окись этилена не менее 2 определяются следующим уравнением:

$$K_1 = 1/2 K_2 = 1/2 K_3 = 0,048 \cdot 10^6 [\text{H}_2\text{O}]_0^2 \exp \left(-\frac{10,550}{T} \right) \text{ м}^3 / (\text{кмоль} \cdot \text{с})$$

где K_1 , K_2 , K_3 — константы скорости реакции образования соответственно этиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля; $[H_2O]_0$ — исходная концентрация воды, кмоль/м³.

Тепловой эффект процесса — примерно 90 кДж/моль.

Кроме гликолей в процессе гидратации образуются незначительные количества ацетальдегида и продуктов его конденсации.

Введение кислотных катализаторов (преимущественно 0,5—1% H₂SO₄) позволяет снизить температуру гидратации до 50—100 °C и проводить процесс

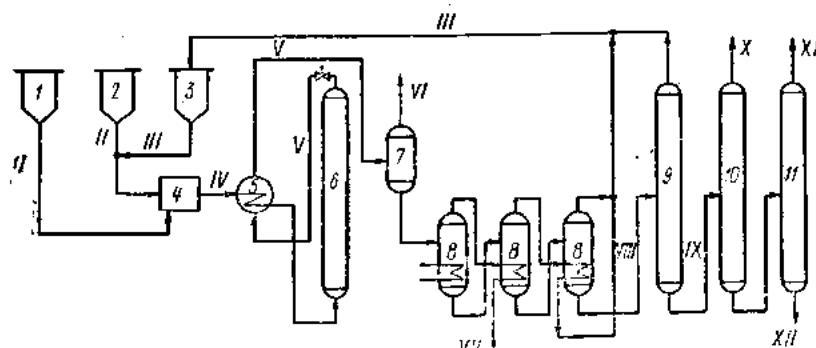


Рис. 8.13. Технологическая схема получения алкиленгликолей некатализированной гидратацией окисей олефинов *:

I, 2 и 3 — напорные баки; 4 — смеситель; 5 — теплообменник; 6 — гидрататоры; 7 — сепаратор; 8 — испарители; 9, 10 и 11 — ректификационные колонны.

Получение этиленгликоля

I — ОЭ; II — вода; III — вода с примесью ЭГ; IV — 10—14%-ный водный раствор ОЭ; V — 13—19%-ный водный раствор ЭГ с примесью ДЭГ, ацетальдегида и ОЭ; VI — ацетальдегид, ОЭ и пары воды; VII — вода с примесью ацетальдегида; VIII — 80—85% ЭГ; 10—15% воды; 3—5% ДЭГ; IX — ЭГ и ДЭГ; X — ЭГ; XI — ДЭГ; XII — ПЭГ.

Получение диэтиленгликоля

I — ОЭ; II — вода; III — 45—50% воды, 50—55% ЭГ, 2—3% ДЭГ; IV — 10—14%-ный водно-гликолевый раствор ОЭ; V — 9—13% ДЭГ, 40—45% воды, 35—40% ЭГ, 1—2% ТЭГ, следы ОЭ и ацетальдегида; VI — ацетальдегид, ОЭ и пары воды; VII — вода с примесью ОЭ и ацетальдегида; VIII — 70—75% ЭГ, 12—17% ДЭГ, 10—15% воды, 2—3% ТЭГ и ПЭГ; IX — смесь ДЭГ, ТЭГ и ПЭГ; X — ДЭГ; XI — ТЭГ; XII — ПЭГ.

при низком давлении (1,5—2 МПа), однако существенного влияния на относительное количество гликолей в продукте не оказывает. Обычно растворами кислот обрабатывают контактные газы процесса прямого окисления этилена. Полученный разбавленный раствор этиленгликоля нейтрализуют, отгоняют воду и затем вакуумной дистилляцией удаляют остаток воды и высшие гликоли. Недостатки кислотнокатализитической гидратации: интенсивная коррозия оборудования, значительные потери катализатора и низкое качество целевого продукта.

Ди- и триэтиленгликоли получают в качестве побочных продуктов в процессе получения этиленгликоля, а также целенаправленным синтезом. При этом, в отличие от процесса получения этиленгликоля, шихта состоит из смеси этиленгликоля, воды и окиси этилена в объемном соотношении 3 : 3 : 1. В диэтиленгликоль превращается около 85% окиси этилена, а остальное количество — в более высокомолекулярные гликоли.

Полигликоли получают гидратацией окисей олефинов или окиснитрированием гликолей в присутствии гидроксида натрия.

* Условные обозначения: ОЭ — окись этилена; ЭГ — этиленгликоль; ДЭГ — диэтиленгликоль; ТЭГ — триэтиленгликоль; ПЭГ — полиэтиленгликоль.

Схема процесса получения этиленгликоля некатализированной гидратацией окиси этилена представлена на рис. 8.13. Водный раствор окиси этилена подается в подогреватель 5 и далее поступает в гидрататор 6 — колонный аппарат с автотермическим режимом. Гидролизат представляет собой 15—20%-ный раствор гликолей в воде. Часть воды испаряется при дросселировании давления до атмосферного. Пары воды и низкокипящих примесей (ацетальдегид, ОЭ) отделяются от жидкости в сепараторе 7. Водногликолевая смесь из сепаратора 7 после добавления раствора гидроксида натрия до $\text{pH} = 8$, поступает на выпаривание воды в трехкорпусную вакуум-выпарную батарею 8, работающую при ступенчатом

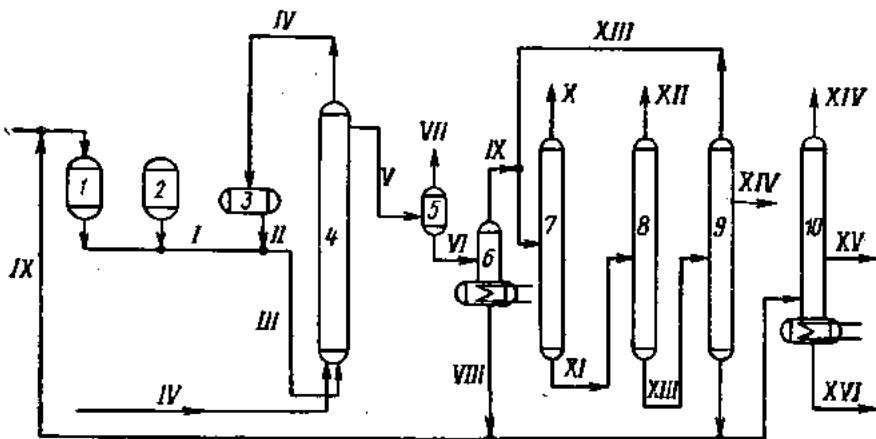


Рис. 8.14. Схема получения алкиленгликолей гидратацией окисей олефинов под давлением CO_2 :

I, *2* и *3* — напорные баки; *4* — гидратор; *5* — сепаратор; *6* — испаритель; *7—9* — ректификационные колонны; *10* — колонна периодического действия; *II* — 1—2% КВт, 0,2—0,3% K_2CO_3 вода; *III* — ОЭ с растворенной CO_2 ; *IV* — 0,4—0,8% КВт, 0,1—0,2% K_2CO_3 , 28% воды, 63% ОЭ, 9% CO_2 ; *V* — CO_2 ($p = 3-5$ МПа); *V* — 5—10% воды, 80—90% ЭГ, 3—10% ДЭГ, 0,2—2% ТЭГ, 2% CO_2 , 0,5—0,8% КВт, 0,1—0,2% K_2CO_3 ; *VI* — то же, что *V*, но без CO_2 ; *VII* — CO_2 с примесью ацетальдегида; *VIII* — 100%-ный раствор катализаторов в гликолюках; *IX* — 5—10% воды, 83—93% ЭГ, 2—7% ДЭГ; *X* — вода с примесью ацетальдегида; *XI* — 92—97% ЭГ, 2—8% ДЭГ; *XII* — ЭГ; *XIII* — ЭГ и ДЭГ; *XIV* — ДЭГ; *XV* — ТЭГ; *XVI* — концентрированный раствор катализаторов в гликолюках.

понижении давления. Конденсат 2-й и 3-й ступеней, содержащий 0,5—1% этиленгликоля, рециркулируют в гидрататор. Этиленгликоль-сырец, содержащий 80% этиленгликоля и 20% воды, поступает на вакуумную ректификацию.

Погон колонны 9 (30 практических тарелок, остаточное давление 1,3 кПа) возвращается на синтез. Дистиллят колонны 10 (30 практических тарелок, остаточное давление 0,5 кПа) представляет собой технически чистый (98—99%-ный) этиленгликоль. В качестве побочных продуктов получают диэтиленгликоль (погон колонны 11) и триэтиленгликоль, выделяемый разгонкой кубового остатка колонны 11.

Техническое оформление процессов получения пропиленгликоля и диэтиленгликоля аналогично схеме получения этиленгликоля.

Необходимость упарки и рециклия значительных количеств воды (около 4,5 т на 1 т гликоля) является причиной высокой энергоемкости процессов полученияmonoалкилгликолей.

С целью рационального использования пара, генерируемого при окислении этилена, установки производства окиси этилена и этиленгликоля обычно комбинируют в одном блоке.

Во ВНИИНЕФТЕХИМе разработан новый способ получения гликолей гидратацией окисей олефинов под давлением двуокиси углерода в присутствии катализатора.

лизаторов — галогенида щелочного металла или тетраалкиламмония и углекислой соли щелочных металлов.

Данный способ гидратации позволяет селективно получать моноалкиленгликоли даже при мольном соотношении окись этилена/вода 1 и тем самым устранить известные недостатки промышленных процессов: громоздкость реакционных аппаратов, необходимость в многоокружной выпарной установке, повышенные энергетические затраты. Ниже приведены параметры процесса гидратации окиси этилена под давлением CO_2 :

Температура, °С	170—200
Давление, МПа	3
Время контакта, мин	40—60
Концентрация катализаторов, % (масс.):	
KBr	0,4—0,8
K_2CO_3	0,1—0,2

Выход этиленгликоля достигает 95% от теоретического.

Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис. 8.14. Окись этилена, водный раствор катализатора и двуокись углерода поступают в трубчатый реактор 4. Теплосъем осуществляется холодным сырьем и водой, циркулирующей в межтрубном пространстве реактора. Верхняя часть реактора служит сепаратором высокого давления. Гидролизат после реактора направляется в испаритель 6 для отделения от катализаторов, основная часть которых (~90%) возвращается на синтез. Из смеси этиленгликолов, содержащей 5—10% воды, вакуумной ректификацией выделяют на колонне 8 этиленгликоль, а на колонне 9 диэтленгликоль.

Ректификацией кубового остатка колонны 9 на колонне периодического действия 10 выделяют ди- и триэтленгликоль.

Методы получения гликолей окислением и гидроксилированием олефинов находятся в стадии опытно-промышленного освоения.

Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, М., «Химия», 1975, 840 с.
Паушкин Я. М. и др. Технология нефтехимического синтеза. Ч. II, «Химия», М., 1975, 350 с.

Шанаро А. Л. и др. Хим. и технол. топлив и масел, 1971, № 5, с. 14—17.

Brownstein A. M. Hydrocarb. Process., 1974, v. 53, № 6, p. 129—132.

Дымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М. Гликоли и другие производные окиси этилена и пропилена. М., «Химия», 1976, 373 с.

9. ПРОИЗВОДСТВО АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Азотсодержащие вещества благодаря своей высокой реакционной способности могут вступать во взаимодействие с многочисленными соединениями различных классов, образуя новые вещества, полупродукты, полимерные материалы.

Азотсодержащие соединения находят широкое применение в производстве синтетических волокон, пластмасс, искусственной кожи, каучуков, поверхностно-активных и моющих веществ, ионообменных смол, фармацевтических препаратов, присадок к топливам и маслам, ингибиторов коррозии, биологически активных веществ, флотореагентов, растворителей, текстильно-вспомогательных веществ, бактерицидов, гербицидов, fungицидов, ускорителей вулканизации резины, красителей, абсорбентов кислых газов, взрывчатых веществ, ракетных топлив и для многих других целей.

Из обширного класса азотсодержащих веществ особенно большой интерес для промышленности представляют синильная кислота, метиламины, этиламины, ятаноламины, акрилонитрил, нитрилы жирных и фталевых кислот, диметилформамид, диметилацетамид, ксилилендиамины, высшие алифатические амины, толуиллендинозианат, капролактам и его гомологи.

Ниже приведены сведения об основных методах производства вышеуказанных продуктов, базирующихся на использовании нефтяного и нефтехимического сырья.

9.1. Производство синильной кислоты

Синильная кислота используется в качестве исходного сырья в процессах получения акрилонитрила (из ацетилена или оксиэтилена), ацетонициандирина, эфиров метакриловой кислоты, различных аминокислот — биологически активных веществ, гербицидов, новых моющих средств, комплексообразователей для выделения ценных металлов из рудных растворов и т. п.

Получение синильной кислоты окислительным аммонолизом метана

В 1967 г. производство синильной кислоты в капиталистических странах превысило 300 тыс. т, в том числе около 193 тыс. т выработано в США. Синильную кислоту в США выпускают компании Rohm and Haas, American Cyanamid, Carbide and Carbon, Du Pont, Monsanto, Goodyear-Girdner.

Основную массу синильной кислоты производят сейчас методом окислительного аммонолиза метана. Этот метод был разработан Андрусовым (I. G. Farbenindustrie) и проверен на pilotной установке в 1935 г. Впервые он реализован в промышленности фирмой Rohm and Haas на установке мощностью 3100 т/год.

Окислительный аммонолиз метана осуществляют в одну стадию:



При этом наряду с основной протекают следующие побочные реакции:

- 1) $\text{NH}_3 + 0,75\text{O}_2 \longrightarrow 0,5\text{N}_2 + 1,5\text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
- 3) $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
- 4) $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

Процесс протекает при температуре 950—1050 °С, давлении 0,02—0,03 МПа и мольном соотношении $\text{NH}_3 : \text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1,2 : 1,4$.

Небольшой избыток метана и уменьшение кислорода в реакционной смеси против стехиометрического благоприятствует увеличению конверсии аммиака в синильную кислоту и повышает взрывобезопасность процесса. Обычно на контактирование подается смесь следующего состава: 11—12% (об.) CH_4 , 10—11% NH_3 , 15,8—16% O_2 и 61—63% (об.) N_2 .

В качестве катализатора применяют пакет из 4—6 проволочных сеток. Проволока диаметром 0,07—0,16 мм изготовлена из сплава платины с родием или иридием. Добавка родия (до 10%) или иридия (до 3%) повышает механическую прочность платиновой сетки в условиях эксплуатации при 1000 °С и улучшает ее каталитическую активность. Срок службы таких сеток колеблется от 2000 до 4000 ч. Линейная скорость газового потока должна поддерживаться в интервале 2,0—2,5 м/с.

Реакция экзотермична: $\Delta H = 475$ кДж/моль.

Состав продуктов реакции: 5,5—6,5% (об.) HCN , 2,0—2,8% NH_3 , 4,4% CO , 0,2—0,4% CO_2 , 0,5% CH_4 , 7,6% H_2 , 0,1% O_2 , 56,2% N_2 , 21,1% (об.) H_2O .

Выход синильной кислоты составляет 60—63% от количества пропущенного или 80—83% от превращенного аммиака.

Реакция окислительного аммонолиза метана протекает с большой скоростью; лимитирующей стадией реакции является диффузия реакционных газов к поверхности катализатора и от нее. Порядок реакции близок к 1. Для оценки скорости реакции по скорости диффузии газов обычно используют уравнение Л. О. Апельбаума и М. И. Темкина:

$$\lg \frac{C_0}{C_1} = \frac{1}{2,3} \left(\frac{D}{\alpha} \right)^{0,7} \frac{\lambda S n}{C_p \rho d V_0} (0,45 + 0,33 \text{Re}^{0,56})$$

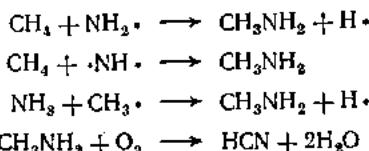
где C_0 — концентрация аммиака в исходной смеси, % (об.); C_1 — концентрация аммиака за сеткой, % (об.); D — коэффициент диффузии аммиака, $\text{см}^2/\text{с}$; α — коэффициент температуропроводности воздуха, $\text{см}^2/\text{с}$; λ — коэффициент теплопроводности воздуха, $\text{Дж}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$; S — геометрическая поверхность сетки, см^2 ; n — число сеток; C_p — теплоемкость воздуха, $\text{Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$; ρ — плотность воздуха, $\text{г}/\text{см}^3$; d — диаметр проволоки, см; V_0 — скорость подачи газов на 1 см^2 сетки, $\text{см}^3/\text{с}$; Re — число Рейнольдса.

Скорость газового потока рассчитывается по уравнению С. С. Бобкова:

$$V = K S^{0,56}$$

где V — скорость подачи газов на 1 см^2 сетки, $\text{л}/\text{ч}$; K — эмпирическая константа, $\text{л}/\text{ч}$; S — геометрическая поверхность сеток, см^2 .

Что касается механизма образования синильной кислоты, то высказывались различные предположения. Наименее дискуссионным является механизм реакции, предложенный С. С. Бобковым. Он считает, что образование синильной кислоты в данном процессе протекает по радикальному механизму с участием радикалов $\text{CH}_3\cdot$, $\text{NH}_2\cdot$ или $\text{H}\cdot$, зарождающихся на поверхности платинового катализатора. Эти радикалы, соударяясь с молекулами метана и аммиака, образуют метиламин, который затем окисляется в синильную кислоту:



Образование метиламина в данном процессе доказано экспериментом.

Технологическая схема установки производства синильной кислоты окислительным аммонолизом метана изображена на рис. 9.1. Метан, аммиак и воздух.

предварительно очищенные в скруббере 1 и на фильтрах 2 от пыли, окалины и брызг масла, смешиваются в смесителе 3 и поступают в реактор 4, в цилиндрической части которого расположен катализатор — платино-родиевые сетки. Перед началом пуска реактора катализатор разогревается до температуры 500—700 °C, после чего в реактор подается смесь 8—10% (об.) аммиака и 90—92% (об.) воздуха для активации платино-родиевой сетки. Через несколько часов после начала активации катализатора в реактор подается метан.

Продукты реакции, выходящие из реактора 4 с температурой 950—1000 °C, поступают в котел-utiлизатор 5, где охлаждаются до температуры 300 °C. В нижнюю часть межтрубного пространства котла-utiлизатора подают воду, при этом

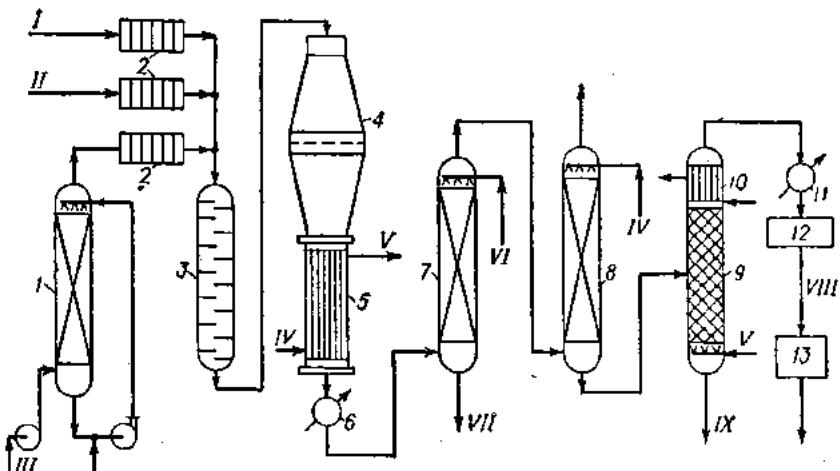


Рис. 9.1. Схема производства синильной кислоты окислительным аммонолизом метана:

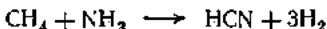
1 — скруббер; 2 — фильтры; 3 — смеситель; 4 — реактор; 5 — котел-utiлизатор; 6, 11 — холодильники; 7, 8 — абсорбера; 9 — ректификационная колонна; 10 — дефлегматор; 12, 13 — емкости для синильной кислоты;
 I — аммиак; II — метан; III — воздух; IV — вода; V — пар; VI — серная кислота;
 VII — гидросульфат аммония; VIII — синильная кислота; IX — сточная вода.

образуется пар с давлением до 0,9 МПа, который используют на технологические нужды. После котла реакционные газы проходят через холодильник 6, где охлаждаются до 80—100 °C, и затем промываются в абсорбере 7 раствором серной кислоты с целью улавливания непрореагированного аммиака. Получающийся при этом раствор гидросульфата аммония перерабатывают затем в сульфат аммония — удобрение. Очищенные от аммиака газы охлаждаются до 20 °C и направляются в абсорбер 8, в котором пары синильной кислоты улавливаются охлажденной водой. Водный раствор HCN [2,5% (масс.)] из аппарата 8 поступает в ректификационную колонну 9, работающую при температуре в кубе 100—105 °C и давлении 13,3 кПа. В нижнюю часть колонны подается острый пар. Пары синильной кислоты проходят дефлегматор 10 и конденсируются в холодильнике 11, охлаждаемом рассолом. Конденсат, содержащий 98—99,5% HCN, собирается в емкости 12 и 13, куда для стабилизации HCN добавляют 0,2—0,3% серной или ортофосфорной кислоты. Сточная вода, выходящая из куба колонны 10 и содержащая не более 0,005% синильной кислоты, после обезврекживания гипохлоритом натрия или раствором хлора направляется в канализацию. Газы после абсорбера 8, содержащие до 0,05% (об.) HCN, направляются на сжигание или разбавляются вентиляционным воздухом и выбрасываются через высокую трубу в атмосферу.

Бобков С. С., Смирнов С. К. Синильная кислота. М., «Химия», 1970, с. 103.

Получение синильной кислоты каталитическим аммонолизом метана

Процесс катализитического аммонолиза метана разработан фирмой Degussa (ФРГ) и предназначен для производства синильной кислоты и водорода:



Кроме метана, в качестве сырья может также использоваться природный газ. Реакция является высоконзидтермичной и проводится в специальных трубчатых реакторах. Каждый элемент реактора состоит из двух керамических труб,

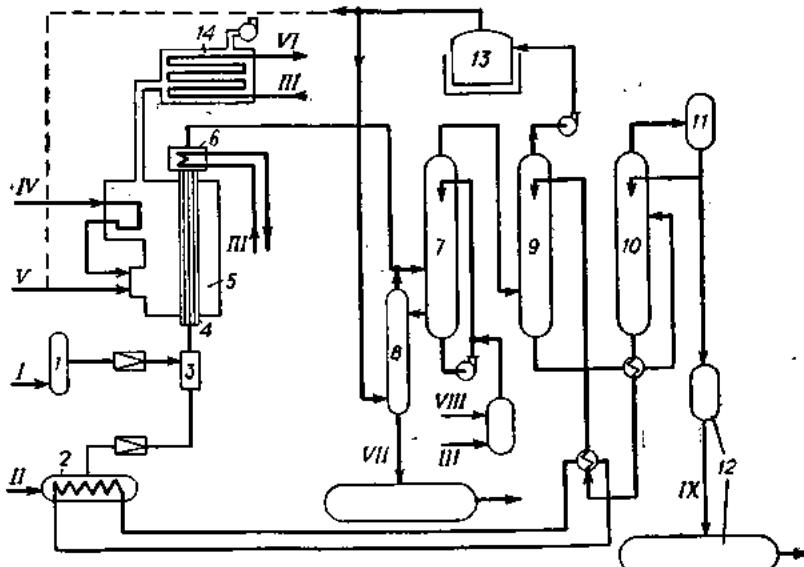


Рис. 9.2. Схема производства синильной кислоты каталитическим аммонолизом метана.

1, 2 — адсорбера; 3 — смеситель; 4 — реактор; 5 — печь; 6 — холодильник; 7, 9 — адсорбера; 8, 10 — ректификационные колонны; 11, 12 — емкости для синтетической кислоты; 13 — газгольдер; 14 — котел-утилизатор; I — метан; II — аммиак; III — вода; IV — воздух; V — топливный газ; VI — пар; VII — сульфат аммония; VIII — серная кислота; IX — синтетическая кислота.

Тепловой эффект реакции: $\Delta H = -252$ кДж/моль.

равновесие реакции при температурах выше 1000 К сильно смещено вправо: константа равновесия при 1000 К равна 2,5, равновесная степень превращения метана в синильную кислоту 62%, а при 1200 К, — соответственно, $1,51 \cdot 10^3$ и 97%.

Процесс каталитического аммонолиза метана осуществляется при температуре 1200—1300 °С, атмосферном давлении, объемном отношении аммиак/метан, равном 1 : 0,96 и времени контакта 0,03 с. Степень превращения аммиака к метану в синильную кислоту при указанных условиях составляет, соответственно, 84—87 и 90—91%. Около 7—10% непрореагированного аммиака улавливается в виде сульфата аммония.

Типичный состав продуктов реакции: 22,8% (об.) HCN, 2,7% NH₃, 2,4% CH₄, 0,9% N₂, 71,2% (об.) H₂.

Технологическая схема установки для производства синильной кислоты катализитическим аммонолизом метана изображена на рис. 9.2.

Метан после очистки в адсорбере 1 смешивают в аппарате 3 с газообразным аммиаком и вводят в трубчатый реактор 4, помещенный в печь 5, в которой нагрев осуществляется топливным газом. Продукты реакции проходят холодильник 6, систему адсорберов 7, 9 и ректификационных колонн 8, 10 для улавливания аммиака и выделения синильной кислоты. Непрореагировавший аммиак удаляется из продуктов реакции в адсорбере 7 разбавленной серной кислотой. Синильная кислота, уносимая с раствором сульфата аммония, отпаривается в колонне 8 и возвращается в главный газовый поток, пытающий серно-кислотный адсорбент 7. Газы, освобожденные от аммиака, промываются в адсорбере 9 холодной водой, при этом улавливается синильная кислота. Получающийся водный раствор подвергается ректификации в колонне 10, в результате чего выделяется 99,5% синильная кислота, которая собирается в емкостях 11 и 12. Сверху из адсорбера 9 выходит газ, который имеет следующий состав: 95,6% (об.) H_2 , 3,2% (об.) CH_4 , 1,2% (об.) N_2 . Этот газ собирается в газольдере 13 и может использоваться либо как топливо для собственных нужд (для обогрева реактора), либо в качестве сырья для гидрогенизационных и других процессов.

Основные расходные показатели процесса на 1 т синильной кислоты, по данным опытной установки, составляют: 0,8 т аммиака; 950 м³ метана; 0,3 т (100%-ной) серной кислоты; 400 м³ воды; 3,4 т пара.

Hydrocarb. Process., 1967, v. 48, № 11, p. 188.
Бобков С. С., Смирнов С. К. Синильная кислота. М., «Химия», 1970, с. 98.

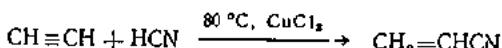
9.2. Производство нитрила акриловой кислоты

Нитрил акриловой кислоты (акрилонитрил) является важнейшим мономером для производства синтетических волокон, каучуков, пластмасс и различных полупродуктов.

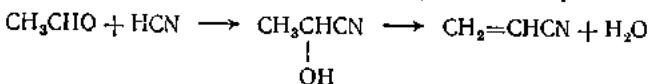
Производится в промышленности несколькими способами:
из оксиэтилена и синильной кислоты через этиленциангидрин



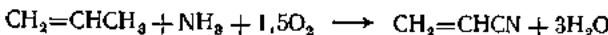
из ацетилена и синильной кислоты



из ацетальдегида и синильной кислоты через лактонитрил



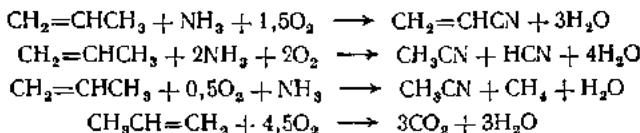
окислительным аммонолизом пропилена



Первые три метода получения акрилонитрила в значительной степени утратили свое былое значение. Наиболее распространен и экономичен способ получения акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена. Основные преимущества этого метода: одностадийность процесса, дешевизна и доступность сырья, высокие технико-экономические показатели.

Метод получения акрилонитрила совместным окислением пропилена и аммиака кислородом воздуха разработан фирмой Sohio и реализован на одном из ее заводов в г. Лайма (шт. Огайо, США) в 1960 г. на установке мощностью 18 тыс. т/год.

Процесс осуществляется в одну стадию, при этом протекают следующие основные и побочные реакции:



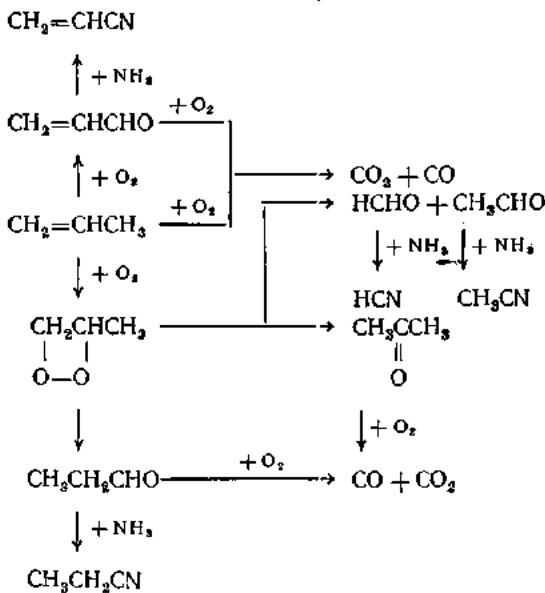
В настоящее время большинство зарубежных фирм производят акрилонитрил по способу фирмы Sohio с применением псевдоожженного слоя катализатора (в США Sohio, Cyanamid, Du Pont, Monsanto и др., в Японии Asahi Chemical, Nitto Chemical, Sumitomo Chemical, Mitsubishi, Toyo Koatsu и др.). Всего построено более 35 установок для получения акрилонитрила по способу Sohio общей мощностью свыше 1,5 млн. т/год. Западноевропейские фирмы — Baytex (ФРГ), SNAM (Италия), Distillers (Англия), UGINE (Франция) — разработали собственную технологию получения акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена в присутствии новых модификаций стационарных катализаторов.

В СССР разработаны две разновидности данного процесса с применением псевдоожженного и стационарного катализаторов.

В состав катализаторов входят, как правило, окислы металлов переменной валентности: Mo, Co, Ni, V, Sb, As, Fe, Sn, W, U и др. Наиболее широкое применение нашли катализаторы на основе молибдата висмута, фосформолибдата висмута (фирма Sohio), ванадиймолибдата висмута (SNAM Progetti). Эти соединения используются в чистом виде или в виде катализаторов, нанесенных на различные посредники (в основном, силикагель, а также окись алюминия и кизельгур).

Процесс осуществляют при давления, близком к атмосферному (до 0,2 МПа), температуре 450—500 °C, мольном соотношении реагентов ($\text{C}_3\text{H}_6 : \text{NH}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0,7 \div 1,1 : 1,8 \div 2,4$) и времени контакта 6 с. Выход акрилонитрила достигает 70—80% от превращенного пропилена. В качестве побочных продуктов образуются ацетонитрил, синильная кислота, окись и двуокись углерода, а также незначительное количество ацетона и пропионитрила.

М. А. Дални с сотрудниками предложили следующую схему протекания реакций при окислительном аммонолизе пропилена:



Согласно этой схеме акрилонитрил образуется через стадию окисления пропилена в акролеин с последующим превращением его в целевой продукт. Предельные нитрилы (HCN , CH_3CN , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) получаются при окислении пропилена с образованием гипотетической циклической перекиси. Последняя, разлагаясь, дает формальдегид и ацетальдегид, при взаимодействии с пропиленом образуется пропионовый альдегид, который затем превращается в пропионитрил. Формальдегид и ацетальдегид окисляются до муравьиной и уксусной кислот, из которых далее получают HCN и CH_3CN .

Реакция имеет пулевой порядок по аммиаку и кислороду и первый по пропилену. Суммарная скорость превращения пропилена описывается уравнением:

$$r = -kC$$

где k — константа скорости реакции; C — концентрация пропилена.

Энергия активации $E = 83,8 \text{ кДж/моль}$. Реакция экзотермична; $\Delta H = -520 \text{ кДж/моль}$.

Существует несколько вариантов промышленных процессов получения акрилонитрила окислительным аммоноилизом пропилена.

Процесс идет в трубчатых реакторах со стационарным слоем катализатора или в аппаратах с псевдоожженным слоем. Тепло реакции отводится теплоносителем (чаще всего используют кипящую воду) и утилизируется для получения технологического пара высокого давления.

На рис. 9.3 изображена технологическая схема одной из разновидностей указанного процесса — процесса фирмы Montedison (Италия). Сыре — подогретая смесь пропилена, аммиака и воздуха (мольное соотношение $1 : 1,1 : 12$) — поступает в реактор 1 с псевдоожженным слоем катализатора, в качестве которого используется смесь высших окислов молибдена, теллура и церия на силикагеле. Реакцию проводят при температуре $420\text{--}460^\circ\text{C}$ и давлении $0,2 \text{ МПа}$. Для снятия теплоты реакции в холодильное устройство реактора 1 подается вода. Продукты реакции после реактора 1 поступают в абсорбер 2, где при $80\text{--}100^\circ\text{C}$ раствором серной кислоты улавливается непрореагировавший аммиак и образуется $30\text{--}35\%$ водный раствор сульфата аммония. Далее в абсорбере 3 водой из газа извлекаются акрилонитрил, ацетонитрил и синильная кислота. Отходящие газы выбрасываются в атмосферу, а водный раствор нитрилов поступает в отпарную колонну 4, с верха которой отгоняется смесь синильной кислоты, ацетонитрила и акрилонитрила, которая затем направляется на разделение в блок ректификационных колонн 5—8. С низа колонны 4 выводится вода, которая вновь возвращается на орошение абсорбера 3. В колонне 5 верхним потоком отбирается синильная кислота. Кубовый продукт колонны 5 поступает в ректификационную колонку 6, в которой с помощью экстрактивной ректифика-

Основные показатели различных модификаций

Процесс фирмы	Тип реактора	Основные параметры процесса	
		температура, $^\circ\text{C}$	давление, МПа
Sohio	С псевдоожженным слоем катализатора	400—510	0,03—0,2
Montedison	То же	420—460	0,2
Montedison-UOP **	*	—	—
Distillers-Ugine	Трубчатый	370—480	1,4
SNAM Progetti	*	440—470	0,2

* В пересчете на 100%-ное сырье.

** Новейшие процессы.

ции с водой отгоняется акрилонитрил. С низа колонны 6 выводится 60% водный раствор ацетонитрила.

Акрилонитрил-сырец очищается далее от легкокипящих примесей в колонне 7 и выделяется как товарный продукт 99%-ной степени чистоты верхним погоном колонны 8.

Аналогичная схема разделения продуктов реакции в процессах фирм UGINE (Франция), Distillers (Англия) и др. На установках фирм Badger (США), SNAM

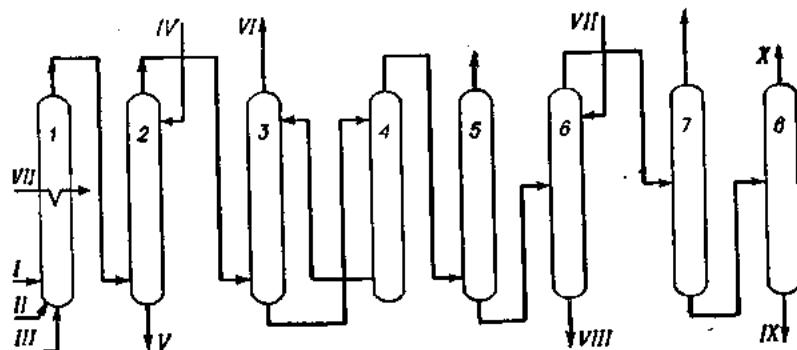


Рис. 9.3. Схема производства акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена:

1 — реагент; 2, 3 — абсорбера; 4 — отпарная колонна; 5, 7, 8 — ректификационные колонны; 6 — колонна экстрактивной ректификации;
 I — пропилен; II — аммиак; III — воздух; IV — серная кислота; V — сульфат аммония; VI — газы на сдувку; VII — вода; VIII — ацетонитрил; IX — высококипящие соединения; X — акрилонитрил.

(Италия) и других применяется иной вариант выделения продуктов реакции из водного раствора — методом экстрактивной ректификации с водой на первой колонне отгоняют от ацетонитрила смесь синильной кислоты и акрилонитрила, которую затем разделяют ректификацией на двух последующих колоннах.

Основные расходные показатели процесса фирмы Montedison на 1 т акрилонитрила: 1,2 т пропилена; 0,56 т аммиака; 0,35 т серной кислоты; 2,5 т пара (0,4 МПа); 400 кВт·ч электроэнергии и 540 м³ воды для охлаждения. В качестве побочных продуктов при получении 1 т акрилонитрила образуются 50 кг синильной кислоты, 25 кг ацетонитрила и 425 кг сульфата аммония.

Таблица 9.1

окислительного аммонолиза пропилена

Катализатор	Расход сырья *, т/т акрилонитрила		Побочные продукты, кг/т акрилонитрила	
	пропилен	аммиак	синильная кислота	ацетонитрил
На основе Mo и Bi	1,25	—	150—200	100
На основе U **	0,96—1,18	—	90—100	60
Оксиды Te, Ce и Mo	1,2	0,55—0,56	50—60	25
Состав не опубликован	1,18	0,48	55	25
То же	1,35	0,55	150—200	30—60
Молибдаты V и Bi	1,26	0,51	200—240	15—25

Процесс получения акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена непрерывно совершенствуется. Фирмой Standart Oil (США) в последние годы разработан новый катализатор КТ-41 на основе окислов урана, благодаря которому достигаются самые низкие расходные показатели. На 1 т акрилонитрила расходуется 0,96 т пропилена, что соответствует селективности 87,5%. Сопоставление данных различных модификаций процесса приведены в табл. 9.1.

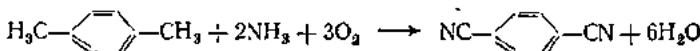
Далин М. А., Колчин И. К., Серебряков Б. Р. Нитрил акриловой кислоты. Баку, АН Азерб. ССР, 1968, 227 с.
Химическая промышленность за рубежом. М., НИИТЕХИМ, 1974, № 8, с. 69—71.
Hydrocarb. Process., 1973, v. 52, № 11, p. 99—100; 1971, v. 50, № 11, p. 120—122; 1975, v. 54, № 11, p. 119—120; 1977, v. 56, № 5, p. 169—171.

9.3. Производство динитрилов фталевых кислот и ксилилендиаминов

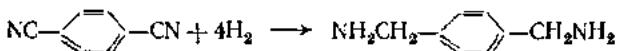
Динитрилы фталевых кислот являются исходным сырьем для производства гербицидов, фталоцианиновых красителей, изофталогуанамина, фталевых кислот и ксилилендиаминов. Последние в свою очередь используются в качестве новых мономеров для производства термостойких поликаптидных волокон и пластмасс, ксилилендиизоцианатов, лаков и пленок, пенополиуретанов, отвердителей эпоксидных смол, ингибиторов коррозии, ионообменных смол, присадок к топливам и маслам и т. п.

Динитрилы фталевых кислот (фталонитрилы) и ксилилендиамины получают на основе ксиолов:

1) окислительный аммонолиз ксиолов во фталонитрилы

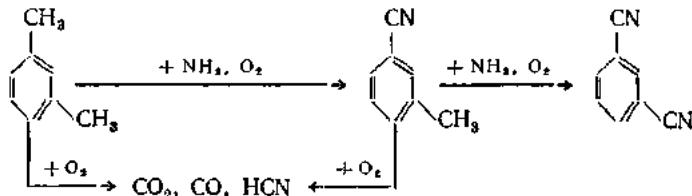


2) гидрирование фталонитрилов в ксилилендиамины



Первая стадия этого процесса — синтез фталонитрилов — осуществляется при атмосферном давлении в интервале температур 350—480 °С при четырекратном избытке аммиака и кислорода. В качестве катализаторов используют окислы металлов переменной валентности, преимущественно на основе пятиокиси ванадия. Применение смесей окислов позволяет повысить активность и несколько улучшить селективность катализаторов. Наиболее часто предлагаются использовать смеси окислов ванадия, олова и титана, ванадия и хрома, ванадия и молибдена; рекомендуются также смеси окислов ванадия, титана, молибдена и висмута. Катализаторы могут применяться в виде сплавов, совместно осажденных окислов или наноситься на окись алюминия, карборунд, силикагель, алюмосиликат и др.

Кинетические данные, полученные при изучении окислительного аммонолиза изомеров ксиола на ванадиевом и ванадий-хромовом катализаторах, позволили предложить следующую схему реакции:



В зависимости от применяемых катализаторов и изомеров ксиола, выход динитрилов фталевых кислот колеблется от 70 до 90% (мол.). В качестве побочных

ных продуктов в данном процессе образуются CO, CO₂ и небольшое количество синильной кислоты и толуонитрила.

Вторая стадия — гидрирование фталонитрилов в соответствующие ксилилендиамины — проводится при давлениях от 6 до 20 МПа и температурах 60—120 °C в присутствии суспензированных скелетных никелевых и кобальтовых катализаторов. Иногда применяют катализаторы на носителях Al₂O₃, SiO₂, CaO и др. В качестве побочных продуктов образуются поликсилиленполиамины и незначительное количество соответствующихmonoаминов (3- или 4-метилбензиламины). Для подавления побочных реакций образования поликсилиленполиаминов процесс каталитического восстановления динитрилов проводят в присутствии жидкого аммиака.

Реакция гидрирования нитрильных групп протекает по известному альдиминному механизму.

Первые промышленные установки по производству динитрилов фталевых кислот и ксилилендиаминов построены в Японии, США и ФРГ фирмами Showa Denko, Mitsubishi, Badger, Lummus. Процесс окислительного аммонолиза ксилиолов осуществляют в реакторах со стационарным и псевдоожженным слоем катализатора. Гидрирование динитрилов на установке фирмы Showa Denko проводится в присутствии суспензированного катализатора.

В СССР разработаны две модификации технологии получения фталонитрилов окислительным аммонолизом индивидуальных *m*- и *p*-ксилиолов или *m*-ксиольной фракции — в присутствии стационарного ванадий-хромового катализатора или псевдоожженного слоя ванадий-молибденового катализатора. Стадия гидрирования фталонитрилов осуществляется на стационарном алюмокобальтовом катализаторе.

В присутствии ванадий-хромового катализатора процесс окислительного аммонолиза ксилиолов проводится при 420—440 °C, времени контакта 1,2—2 с и мольном соотношении аммиак/ксиол и кислород/ксиол не менее 6 : 1. Выход динитрилов терефталевой и изофталевой кислот соответственно равен 80—83% и 70—71% (мол.) в расчете на пропущенный ксиол. В качестве побочных продуктов образуются синильная кислота (до 2—3%), окислы углерода (до 8—12%) и небольшое количество толуонитрила.

Процесс гидрирования фталонитрила в присутствии алюмо-кобальтового катализатора осуществляется при температуре 90—120 °C, давлении 15—20 МПа, объемной скорости подачи раствора динитрила в органическом растворителе 1,5—2,0 ч⁻¹, мольном соотношении динитрил/аммиак/водород, равном 1 : 10 : 40. При этих условиях достигается практически полное превращение динитрилов. Выход ксилилендиаминов — около 90% (мол.), поликсилиленполиаминов — 9—10% (мол.).

Суворов Б. В. Окислительный аммонолиз органических соединений. Алма-Ата, «Наука», 1971. 210 с.

Мехтиев С. Д. Нитрилы. Баку, Азерб. гос. изд-во, 1966. 467 с.
Каганов Э. М., Якушин М. И., Гальперин Л. Б. и др. В кн.: XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений, № 2. М., «Наука», 1974. 347 с.

Получение изофталонитрила по методу фирм Mitsubishi и Badger

Процесс предназначен для производства динитрила изофталевой кислоты — исходного сырья для синтеза гербицида даконила, изофталогуанаминных смол и пленок, *m*-ксилилендиамина. Синтез динитрила осуществляется окислительным аммонолизом *m*-ксилиола в реакторе с псевдоожженным слоем катализатора. В качестве побочных продуктов образуются CO₂ и небольшое количество HCN и CO. В продуктах реакции содержится также небольшое количество *m*-толуонитрила, который может быть извлечен как товарный продукт, либо направлен в реактор для получения из него изофталонитрила.

Технологическая схема процесса приведена на рис. 9.4. Исходное сырье — смесь воздуха, аммиака и *m*-ксилиола — поступает в реактор с псевдоожженным слоем катализатора I, где происходит образование динитрила изофталевой кислоты. Тепло экзотермической реакции снимается с помощью испарения воды,

подаваемой в змеевик реактора. Продукты реакции после охлаждения в теплообменнике направляются в закалочную колонну 2, куда одновременно подается растворитель для улавливания изофталонитрила и *m*-толуинитрила. В качестве растворителя, по-видимому, используется *m*-ксилол или его смесь с *m*-толуинитрилом. Колонна 2 работает при повышенной температуре, благоприятствующей выделению воды и других более легкокипящих продуктов в парообразном состоянии. Получающийся раствор изофталонитрила выходит с низа закалочной колонны 2 и направляется на ректификацию в колонны 3 и 5, при этом в колонне 3

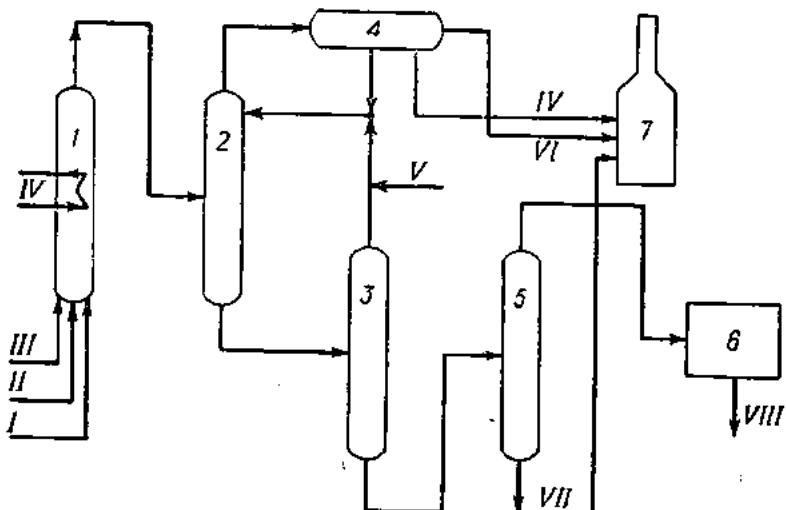


Рис. 9.4. Схема производства изофталонитрила:

1 — реактор; 2 — закалочная колонна; 3, 5 — ректификационные колонны; 4 — блок для разделения легкокипящих продуктов; 6 — емкость для изофталонитрила; 7 — печь; I — *m*-ксилол; II — аммиак; III — воздух; IV — вода; V — растворитель; VI — отходящие газы; VII — кубовый остаток; VIII — изофталонитрил.

производится отгонка растворителя, который возвращается на орошение в колонну 2, а в колонне 5 выделяется товарный изофталонитрил. Реакционная вода вместе с частью унесенного растворителя и газов выходит сверху колонны 2 и поступает в блок разделения 4, в котором осуществляется сепарация указанных продуктов. Растворитель из блока 4 направляется в рециркул, а отходящие газы и вода (после выделения из них непрореагировавшего аммиака) вместе с кубовым остатком колонны 5 поступают в печь 7 на термическое обезвреживание.

Промышленные установки по синтезу изофталонитрила методом Mitsubishi и Badger построены в 1970 г. в Японии и в 1973 г. в США.

Hydrocarb. Process., 1973, v. 52, № 11, p. 139.

Получение терефталонитрила по методу фирмы Lummus

Фирма Lummus (ФРГ) разработала процесс получения динитрила терефталевой кислоты окислительным аммонолизом *n*-ксилола. Терефталонитрил используется в качестве промежуточного продукта при производстве терефталевой кислоты. Процесс осуществляется в реакторе с псевдоожженным слоем катализатора.

Схема разделения продуктов реакции отличается от схемы фирм Mitsubishi и Badger (см. рис. 9.4) тем, что реакционная масса после реактора охлаждается, конденсируется и поступает в сепаратор, из верхней части которого NH_3 , CO и CO_2 направляются в регенератор аммиака. После регенерации аммиак идет на

рециркуляцию. Суспензия динитрила в реакционной воде вместе с толуонитрилом, непрореагировавшим ксиолом и другими жидкими продуктами поступает в центрифугу, где промывается *п*-ксиолом. Промытый терефталонитрил используется далее в качестве исходного сырья в процессе получения терефталевой кислоты. Раствор ксиола после центрифуги вместе с рециклом аммиака направляется в реактор окислительного аммонолиза. Селективность процесса по динитриду и толуонитрилу — выше 90% (мол.).

По сообщению фирмы, капиталовложения в установку для производства терефталонитрила и терефталевой кислоты мощностью 150 000 т/год составляют 17 млн. долларов.

Hydrocarb. Process., 1973, v. 52, № 11, p. 183.

Получение ксилилендиаминов по методу фирмы Showa Denko

Процесс разработан фирмой Showa Denko (Япония) и предназначен для производства высокочистых ксилилендиаминов (КДА), однако в случае необходимости на установке могут вырабатываться в качестве товарных продуктов также динитрилы изофтальевой или терефталевой кислот. Сырьем для производства ксилилендиаминов служит техническая смесь *м*- и *п*-ксиолов, аммиак, воздух, водород, растворитель.

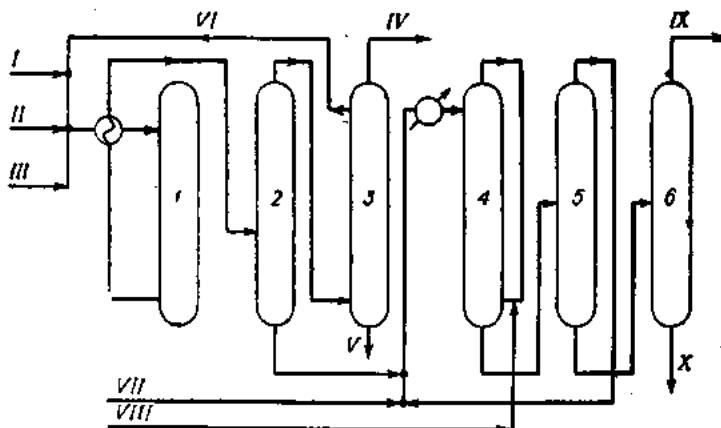


Рис. 9.5. Схема производства ксилилендиаминов:

I — реактор аммонолиза; 2 — сепаратор; 3 — блок для улавливания аммиака; 4 — реактор гидрирования динитрилов; 5, 6 — ректификационные колонны; I — аммиак; II — ксиолы; III — воздух; IV — отходящие газы; V — сточная вода на очистку; VI — рециркуляция аммиака; VII — растворитель; VIII — водород; IX — ксилилендиамин; X — кубовый остаток.

Как отмечалось выше, процесс базируется на использовании экзотермических реакций окислительного аммонолиза ксиолов и гидрирования фталонитрилов в ксилилендиамины; при этом получают диамины чистотой 99,5%; соотношение в них *м*- и *п*-изомеров такое же, как и в исходных ксиолах. Обычно содержание *п*-ксилилендиамина колеблется от 20 до 30% и *м*-ксилилендиамина — от 70 до 80% (масс.).

Технологическая схема производства ксилилендиаминов представлена на рис. 9.5. Сырье — аммиак, ксиолы и воздух, пройдя соответствующие испарители, смеситель, теплообменник обратных потоков, поступает в реактор 1, в котором осуществляется реакция окислительного аммонолиза ксиолов в присутствии стационарного катализатора. Реактор представляет собой трубчатый аппарат, в межтрубном пространстве которого циркулирует теплоноситель для снятия

тепла реакции. Продукты реакции проходят теплообменник, где отдают часть своего тепла сырьевой смеси, а затем поступают в специальный сепаратор 2; там осуществляется отделение динитрилов фталевых кислот от газообразных продуктов. После отделения фталонитрилов от газов избыточный аммиак улавливается и регенерируется в аппаратуре 3 и направляется на рециркуляцию, инертные газы выбрасываются в атмосферу, а сточная вода поступает на биочистку. Динитрилы смешиваются с растворителем, раствор подогревается в теплообменнике и поступает на гидрирование в реактор 4; гидрирование проводится в присутствии суспензированного катализатора. Гидрогенизат после реактора проходит фильтр, где отделяется от катализатора и поступает в колонну 5 для регенерации аммиака и растворителя. Выделение ксилилсдиаминов производится на вакуумной ректификационной колонне 6.

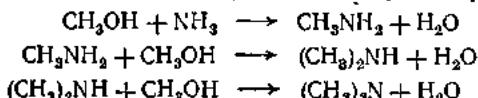
Первая опытно-промышленная установка для производства ксилилсдиаминов мощностью 1200 т/год сооружена в Японии в 1966 г.

Hydrocarb. Process., 1967, v. 46, № 11, p. 244; 1966, v. 45, № 11, p. 174—176.

9.4. Производство метиламинов

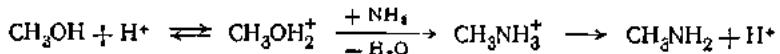
Метиламины получают в промышленности каталитическим аминированием метилового спирта. Процесс аминирования предназначен для полученияmono-метиламина (MMA), диметиламина (DMA) и trimетиламина (TMA) — ценных промежуточных продуктов, используемых в качестве исходного сырья в производстве растворителей, моющих средств, фармацевтических препаратов, гербицидов, бактерицидов, ускорителей vulkanизации резины, красителей, биологически активных веществ, взрывчатых веществ, ракетных топлив и т. п.

При аминировании метанола протекают следующие реакции:



Процесс осуществляют в паровой фазе при температуре 350—500 °C, давлении от 0,6 до 5,0 МПа в присутствии различных дегидратирующих катализаторов, в качестве которых предлагаются использовать активную окись алюминия, алюмосиликаты, различные фосфаты, окись тория, цинка, титана,вольфрама, смесь окислов магния и кремния, алюмосиликаты, промотированные фосфатом ртути или сульфидами рения и кобальта. В промышленности наиболее широкое применение находят катализаторы на основе окиси алюминия или кремния.

Механизм действия гетерогенных катализаторов в данном процессе состоит в активировании связи C—O в спирте за счет хемосорбции на кислотных центрах:



Так как скорости образования mono-, di- и trimетиламинов близки между собой, то при взаимодействии метилового спирта и аммиака всегда образуются все три вышеуказанных метиламина.

Соотношение образующихся метиламинов регулируют количеством подаваемого в зону реакций аммиака, температурой процесса и рециркулированием их.

Увеличение мольного соотношения аммиак/метанол благоприятствует повышению выхода монометиламина.

*Kirk R., Othmer D. Encyclopedia of Chemical Technology. V. 9. N. Y., «Interscience», 1952, p. 62.
Авгл. пат. 1265689, 1972; РЖХим, 1972, 17Н77.*

Получение метиламинов по методу фирмы Leonard Process

Процесс предназначен для производства mono-, di- и trimетиламинов. В качестве исходного сырья используют технический безводный аммиак и метанол.

Технологическая схема производства метиламинов фирмы Leonard Process (США) представлена на рис. 9.6. Сыре — жидкий аммиак и метанол — смешивают с рециклом аммиака и одного или двух метиламинов (в зависимости от того, в каких соотношениях надо производить моно-, ди- и trimетиламин); смесь в жидким виде проходит с заданной скоростью через подогреватель, теплообменник обратных потоков, перегреватель и поступает в реактор 1, наполненный катализатором аминирования. Продукты реакции проходят последовательно теплообменник обратных потоков, где используется часть тепла экзотермической реакции для нагрева сырья, конденсатор-холодильник и затем поступают в сепаратор 2, из верхней части которого периодически осуществляют сливку инертных газов (CO , H_2 , N_2 и др.), образующихся в незначительных количествах при

III

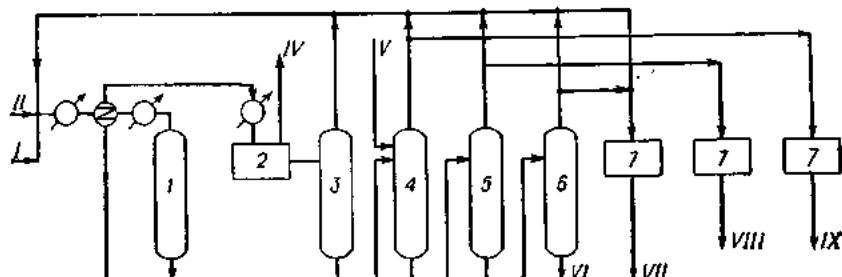


Рис. 9.6. Схема производства метиламинов методом фирмы Leonard Process:

I — реактор; 2 — сепаратор; 3, 4, 5, 6 — ректификационные колонны; 7 — емкости для метиламинов;
I — аммиак; II — метанол; III — рецикл; IV — инертные газы; V — вода; VI — сточная вода;
VII — диметиламин; VIII — монометиламин; IX — trimетиламин.

разложении исходного сырья. Жидкий катализат, содержащий метиламины, воду, аммиак и следы метанола, подвергается дистилляции на ректификационных колоннах 3, 4, 5 и 6, работающих при повышенном давлении. В колонне 3 отгоняется избыточный аммиак и часть азеотропа trimетиламин (TMA) — аммиак, которые после прохождения соответствующего конденсатора-холодильника направляются на рециркуляцию. Кубовый продукт колонны 3 поступает в ректификационную колонну 4, в которой с помощью экстрактивной ректификации с водой отгоняется trimetиламин, идущий затем в емкость для хранения или в рецикл. В колоннах 5 и 6 последовательно отгоняются монометиламин (MMA) и диметиламин (DMA), которые поступают на склад, либо, в случае необходимости, могут быть направлены на рециркуляцию в реактор. Снизу из колонны 6 выходит сточная вода.

В результате ректификации получают метиламины с содержанием основного вещества не менее 99% (масс.). Выход аминов на превращенные метanol и аммиак более 95% (мол.). Основные расходные показатели процесса в расчете (на 1 т) товарной продукции:

	MMA	DMA	TMA
Метанол, т	1,087	1,497	1,713
Аммиак (безводный), т	0,577	0,398	0,303
Пар, кг	—	130	—
Вода, л	—	350	—
Электроэнергия, кВт·ч	—	200	—

Капиталовложения в установку мощностью 9 тыс. т/год, производящей амины в соотношении моно : ди : три = 3 : 5 : 2, составляют 1,6 млн. долларов.

Процесс внедрен 16 фирмами в 11 странах. В 1973 г. по этому способу произведено около 200 тыс. т метиламинов.

Получение метиламинов по методу фирмы Rohm and Haas

Процесс производства метиламинов катализитическим аминированием метанола безводным аммиаком позволяет получать все три гомолога метиламина. Синтез осуществляется при температуре 350—400 °С, давлении около 0,6 МПа в присутствии дегидратирующего катализатора.

Технологическая схема установки для производства метиламинов по методу фирмы Rohm and Haas (США) приведена на рис. 9.7. Метанол испаряют в подогревателе 1 и пары его смешивают со свежим аммиаком и решеткой (смесью аммиака и метиламинов); полученную смесь пропускают через два последовательно расположенных теплообменника 2, в которых с помощью дифенила нагревают до 350 °С и затем направляют в трубчатый реактор 3. Продукты реакции

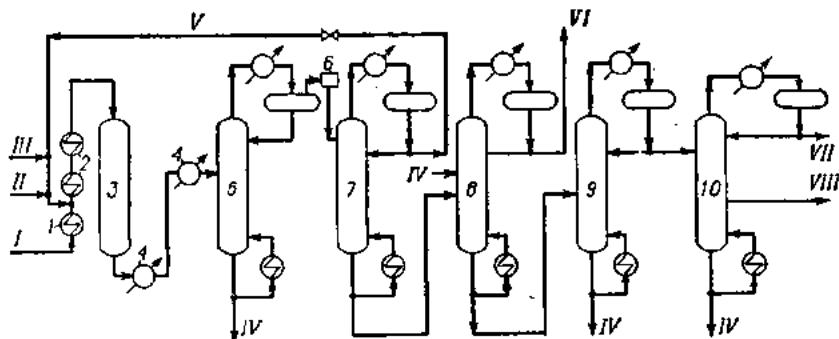


Рис. 9.7. Схема производства метиламинов методом фирмы Rohm and Haas:
 1 — подогреватель; 2 — теплообменник; 3 — реактор; 4 — холодильник; 5 — отпарная колонна; 6 — компрессор; 7, 9, 10 — ректификационные колонны; 8 — колонна экстрактивной ректификации;
 I — метанол; II — аммиак; III — рецикл аминов; IV — сточная вода; V — рецикл аммиака; VI — trimetilамин; VII — монометиламин; VIII — диметиламин.

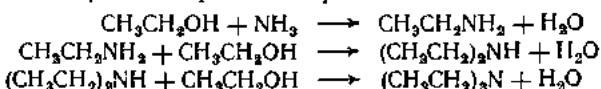
охлаждаются, конденсируются в холодильниках 4 и поступают в отпарную колонну 5, где при давлении 0,4—0,5 МПа отгоняются испаряющийся аммиак и смесь метиламинов. Вода, освобожденная от аммиака и аминов, из куба колонны 5 направляется в канализационную систему. Осущенные пары аммиака и метиламинов, частично охлажденные для рефлюкса, забираются одноступенчатым компрессором 6, сжимаются до давления 1,8 МПа, конденсируются и направляются в колонну 7 для разделения. Из верхней части колонны 7 отбирается аммиак с некоторым количеством trimetilамина.

Обогащенная аммиаком смесь паров выходит из колонны 7 и частично конденсируется для рефлюкса. Несконденсировавшиеся пары после дросселирования до 0,6 МПа при 45 °С возвращаются в реактор.

Кубовый продукт колонны 7, представляющий собой смесь метиламинов, с температурой около 115 °С поступает на экстрактивную ректификацию в колонну 8, работающую при давлении 1,2 МПа, куда в качестве растворителя подается вода из колонны 9. Сверху из колонны 8 отбирают чистый trimetilамин, который направляют на склад, либо вновь в реактор для превращения его в моно- или диметиламин. Водный раствор моно- и диметиламинов (25—35%) вытекает снизу из колонны 8 и поступает в отпарную колонну 9, где амины отгоняют от воды; последнюю после охлаждения направляют в колонну 8. Разделение метиламина и диметиламина осуществляют в колонне 10, работающей при давлении 0,9 МПа; монометиламин отбирают на верху колонны, диметиламин — боковым погоном.

9.5. Производство этиламинов

Фирма Leonard Process (США) разработала метод получения этиламинов каталитическим аминированием этанола в присутствии водорода и гидрирующих катализаторов. Так же, как и при аминировании метанола, в данном процессе одновременно протекают реакции образованияmono-, ди- и триэтиламинов:



Аминирование этанола производится при температуре 150—250 °C, давлении от 1,0 до 5,0 МПа, мольном соотношении аммиак/спирт, от 6 : 1 до 1,5 : 1.

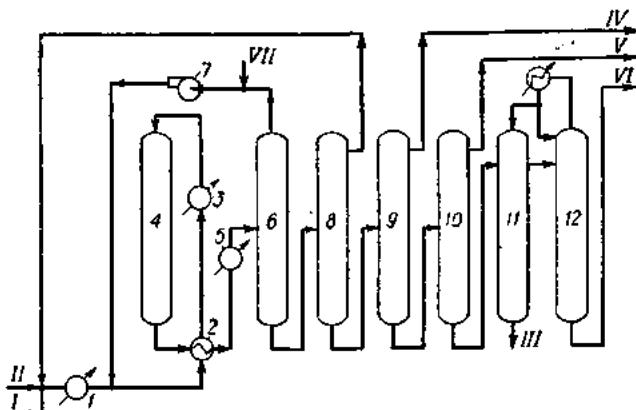
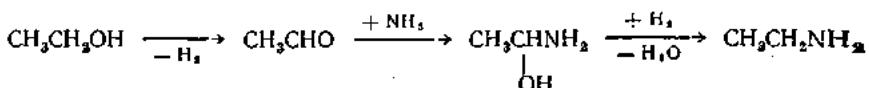


Рис. 9.8. Схема производства этиламинов методом фирмы Leonard Process:

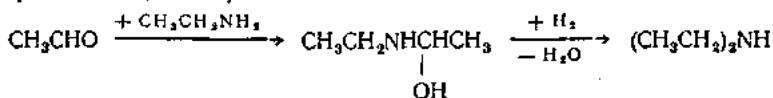
1 — подогреватель; 2 — теплообменник; 3 — перегреватель; 4 — реактор; 5 — ходильник; 6 — сепаратор; 7 — циркуляционный компрессор; 8 — колонна для отгонки аммиака; 9, 10, 12 — колонны для отгонки соответственно моно-, ди- и триэтиламина; 11 — сепаратор-отстойник;
I — этанол; II — аммиак; III — сточная вода; IV — моноэтиламин; V — диэтиламин; VI — триэтиламин; VII — водород.

объемной скорости подачи сырья 1000—6000 ч^{-1} , с использованием гидрирующих катализаторов (Ni, Co и др.). Реакция экзотермична: $\Delta H = 7,4\text{--}34,4 \text{ кДж/моль}$. При указанных условиях достигается практически полное превращение этанола в соответствующие этиламины. Изменяя температуру процесса и мольное соотношение реагентов, можно влиять на выход моно-, ди- и триэтиламинов.

Механизм реакции аминирования спирта в присутствии гидрирующего катализатора заключается в дегидрировании спирта до альдегида, превращении последнего в альдегид-аммиак и восстановлении его до амина:



При недостатке аммиака в реакционной зоне образующийся этиламин будет превращаться в ди- и триэтиламины по аналогичной схеме:



Технологическая схема процесса приведена на рис. 9.8. Этanol и аммиак испаряют в подогревателе 1, а их пары смешивают с водородом; образующуюся

смесь пропускают через теплообменник 2, перегреватель 3 в реактор 4, где проходит реакция синтеза моно-, ди- и триэтаноламинов. Продукты реакции после реактора проходят теплообменник 2, холодильник 5 и поступают в сепаратор 6, из которого сверху выходит равновесная аммиачно-водородная смесь, направляемая циркуляционным компрессором 7 в рецикл. Жидкие продукты реакции, содержащие аммиак, воду и этиламин, выходит снизу из сепаратора 6 и направляются в ректификационный блок, состоящий из колонн 8, 9, 10 и 12. В колонне 8, работающей при повышенном давлении, отгоняется аммиак, который после конденсации направляется в рецикл. Моно- и диэтаноламины отгоняют из катализата соответственно на колоннах 9 и 10. Кубовый продукт колонны 10, содержащий воду и триэтаноламин, поступает в отстойник 11, из которого снизу отбирается вода на очистку; триэтаноламин, содержащий некоторое количество растворенной в нем воды, подается в колонну 12, из которой сверху отгоняется гетероазеотроп триэтаноламин — вода, направляемый на разделение в отстойник 11. Триэтаноламин отбирается снизу из колонны 12. Для регулирования выхода моно-, ди- и триэтаноламинов каждый из них может быть направлен в рецикл.

Основные расходные показатели процесса получения этиламинов в расчете на 1 т товарной продукции:

	МЭА	ДЭА	ТЭА
Безводный аммиак, т	0,402	0,247	0,179
Этанол, т	1,122	1,384	1,500
Катализатор, кг	1,2	1,2	1,2
Водород, м ³	1,35	1,35	1,35

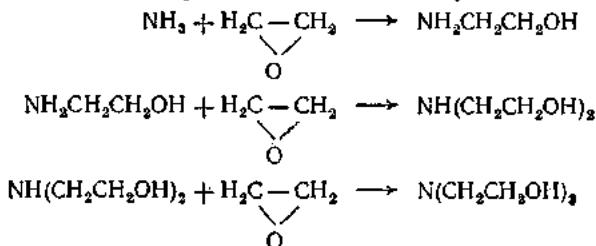
Следует отметить, что рассмотренная схема универсальна, она позволяет получать различные амины с числом углеродных атомов в радикале от C₂ до C₆. В качестве сырья могут использоваться спирты; альдегиды или кетоны.

Kirk R., Othmer D. Encyclopedia of Chemical Technology. V. 5. N. Y., «Interscience», 1954, p. 876—879.
Hydrocarb. Process., 1973, v. 52, № 11, p. 115.

9.6. Производство этаноламинов

Процесс разработан фирмами Leonard Process и Scientific Design (США) и предназначен для производства моно-, ди- и триэтаноламинов — низших аминоспиртов, находящих широкое применение в качестве ингибиторов коррозии, абсорбентов кислых газов, полуфабрикатов для получения дегтергентов, эмульгаторов, фармацевтических препаратов и для многих других целей.

Процесс осуществляется в одну стадию, при этом протекают одновременно следующие реакции образования моно-, ди- и триэтаноламина:



Соотношение указанных трех аминоспиртов, присутствующих в реакционной смеси, зависит от количества аммиака, используемого для реакции. Большой избыток аммиака против стехиометрического благоприятствует образованию моноэтаноламина, в то время как избыток окиси этилена способствует увеличению выхода триэтаноламина.

Реакцию взаимодействия аммиака и окиси этилена проводят при давлении 7—10 МПа, температуре 90—130 °C и в присутствии небольшого количества воды, выполняющей роль катализатора в данном процессе. Осуществляя процесс

оксистилирования аммиака при 130 °С, давлении 7 МПа и мольном соотношении аммиак/окись этилена, равном 15 : 1, получают продукт реакции, содержащий 78,3%mono-, 16% ди- и 4,4% триэтаноламинов.

Технологическая схема установки для получения этаноламинов по методу фирмы Leonard Process изображена на рис. 9.9. Окись этилена смешивается с аммиаком и балансируется количеством воды, поступающей на рециркуляцию из колонны 3, и пропускается через реактор 1. Далее реакционная масса дросселируется до давления 1,5—2,0 МПа и поступает в отпарную колонну 2, в которой

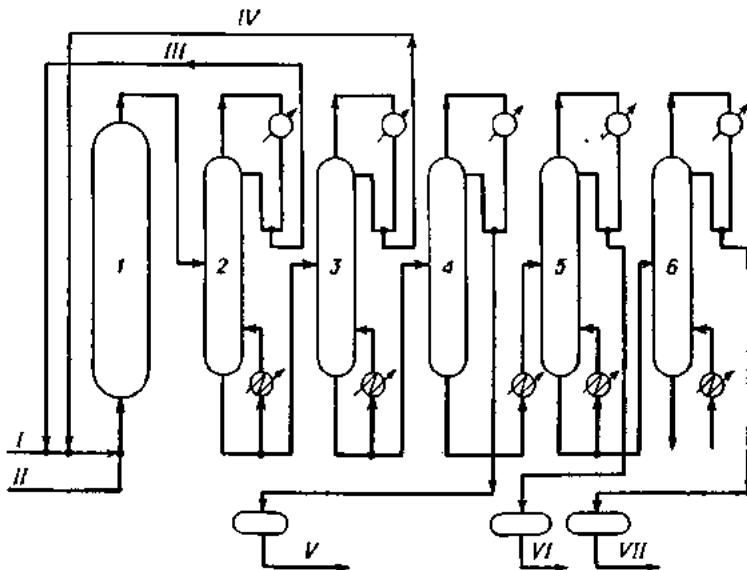


Рис. 9.9. Схема производства этаноламинов методом фирмой Leonard Process:
1 — реактор; 2—6 — ректификационные колонны;
I — аммиак; II — окись этилена; III — рецикл аммиака; IV — рецикл воды; V — моно-этаноламин; VI — диэтаноламин; VII — триэтаноламин.

отгоняется непрореагировавший аммиак, направляемый затем на рециркуляцию. Кубовый продукт колонны 2, содержащий этаноламины и небольшое количество воды, дросселируется до нормального давления и подается в ректификационный блок, состоящий из колонн 3, 4, 5 и 6, в которых последовательно отгоняются вода, моноэтаноламин, диэтаноламин и триэтаноламин. Вода, отбираемая сверху из колонны 3, направляется на рециркуляцию в процесс синтеза этаноламинов. Моно-, ди- и триэтаноламины, отгоняемые из колонн 4, 5 и 6, направляются в емкости для хранения, либо, в случае необходимости, подаются на рециркуляцию для смешения с исходной сырьевой смесью. В результате ректификации получают моноэтаноламин, диэтаноламин и триэтаноламин, содержащие соответственно 99%, 98% и 99% основного вещества. Выход этаноламинов в расчете на аммиак и окись этилена — свыше 95%.

Недостатк. Process., 1973, v. 52, № 11, p. 120.

9.7. Производство диметилформамида и диметилацетамида

Диметилформамид (ДМФА) и диметилацетамид являются высокоеффективными полярными аprotонными растворителями. Используются эти вещества в производстве термостойких пластмасс, синтетических волокон, лаков, эмалей,

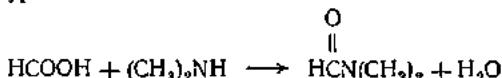
для очистки от серы природных газов, для выделения ацетилена, диолефинов, стирола из их смеси с другими углеводородами, для очистки этилена и пропилена от примесей ацетиленовых соединений, для экстракции ароматических углеводородов.

Получение диметилформамида

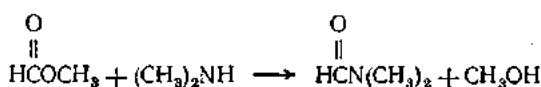
Диметилформамид производится в значительных количествах в большинстве промышленно развитых стран: в США (фирмы Du Pont, Rohm and Haas), в ФРГ (BASF), в Англии (ICI), в Японии (Nippon Chemical), в СССР, Бельгии, ГДР и других государствах.

Диметилформамид получают несколькими способами:

на основе муравьиной кислоты



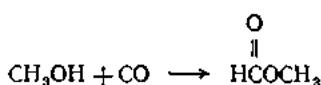
на основе метилформиата



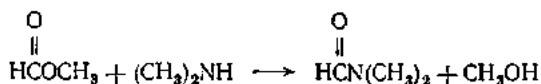
на основе метанола, окиси углерода и диметиламина.

Наиболее прогрессивен последний метод, который обычно включает две стадии:

карбонилирование метанола под давлением до 30 МПа в присутствии щелочного катализатора (метилата натрия) с получением метилформиата



аминолиз образующегося метилформиата диметиламином



Реакция взаимодействия метилформиата с избытком диметиламина протекает при температурах до 100 °C, давлении, близком к атмосферному, и без применения специальных катализаторов. Выход ДМФА близок к количественному. Аминолиз производится в реакторах колонного типа или непосредственно в ректификационных колоннах. Двухстадийный способ производства диметилформамида используют фирмы США и ФРГ.

В последние годы разработан и внедрен в промышленность метод прямого карбонилирования диметиламина, при котором обе стадии осуществляются в одном реакторе при температуре 100–200 °C и давлении до 20 МПа. Это, однако, не создает особых преимуществ процессу, так как общий выход ДМФА не увеличивается и сохраняются жесткие требования к чистоте исходного сырья.

Технологическая схема процесса получения диметилформамида представлена на рис. 9.10. Осущенная смесь окиси углерода, диметиламина и метанола, содержащего катализатор — метилат натрия, пропускается через реактор карбонилирования 1, в котором происходит образование диметилформамида. Непрореагировавшая окись углерода выходит из верхней части реактора, охлаждается в холодильнике и компрессором 2 направляется на рециркуляцию. Жидкие продукты реакции после прохождения реактора дросселируются и поступают в колонну 3, где отгоняется избыток диметиламина, и направляется в рецикл. В колонне 4 происходит отгонка метанола от катализата диметилформамида, а в колонне 5 производится выделение товарного продукта.

Расходные показатели процесса синтеза диметилформамида по диметиламину и окиси углерода соответственно составляют 0,63 и 0,46 т/т. Расход катализатора 0,1 кг на 1 т ДМФА.

Метод получения ДМФА прямым карбонилированием диметиламина или через стадию синтеза метилформиката получил широкое распространение. Однако

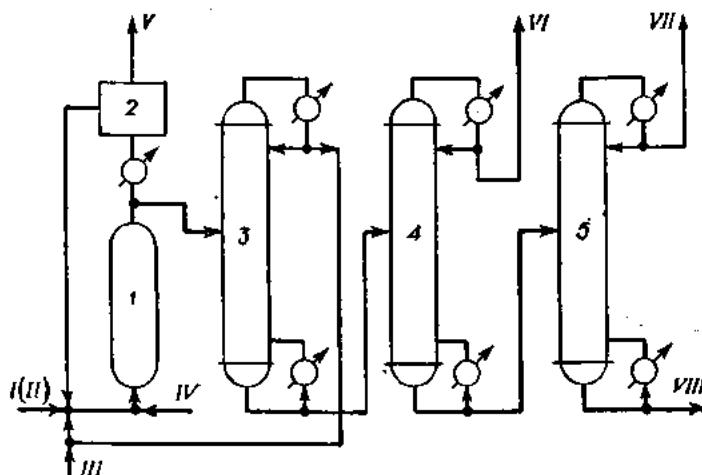


Рис. 9.10. Схема производства диметилформамида:

I — реактор; 2 — циркуляционный компрессор; 3, 4, 5 — колонны для отгонки соответственно диметиламина, метанола и диметилформамида;
I — окись углерода; II — метилформиат; III — диметиламин; IV — катализатор; V — сдувочный газ; VI — метанол; VII — диметилформамид; VIII — кубовый остаток.

при наличии дешевой муравьиной кислоты диметилформамид может также с успехом получаться по реакции прямого аминолиза кислоты, при этом выход ДМФА будет составлять около 95% от теоретического.

Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie. Bd. 7. München, 1956, S. 672.
Проспекты фирм Leonard Process (США) и Pauer Gas (Англия), 1966.

Получение диметилацетамида

Впервые промышленное производство диметилацетамида (ДМАА) было организовано в 1962 г. фирмой Du Pont (США), а впоследствии рядом других фирм — Monsanto (США), Montedison (Италия) и др.

Диметилацетамид получают катализитической конденсацией уксусной кислоты с диметиламином:



Процесс осуществляют в присутствии дегидратирующих катализаторов (как правило, Al_2O_3) при температуре 200—300 °C, давлении, близком к атмосферному, в объемной скорости подачи кислоты от 0,15 до 0,5 ч⁻¹. Реакция синтеза DMAA — обратимая, протекает с экзотермическим тепловым эффектом: $\Delta H = -19,2$ кДж/моль. Зависимость константы равновесия реакции в газовой фазе от температуры описывается следующим уравнением:

$$\lg K_p = -0,246 + \frac{1015}{T}$$

Кинетика процесса в общем виде соответствует уравнению обратимой реакции второго порядка. В начальный период, когда скорость обратной реакции

невелика, при избытке диметиламина процесс синтеза ДМАА удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка. Энергия активации реакции составляет 42 кДж/моль.

Степень превращения уксусной кислоты в ДМАА за проход составляет 95—99%.

Технологическая схема процесса изображена на рис. 9.11. Смесь уксусной кислоты с избытком диметиламина пропускается через реактор 1, заполненный дегидратирующим катализатором. Продукты реакции, содержащие в своем составе диметилацетамид, воду, диметиламин и уксусную кислоту (присутствует

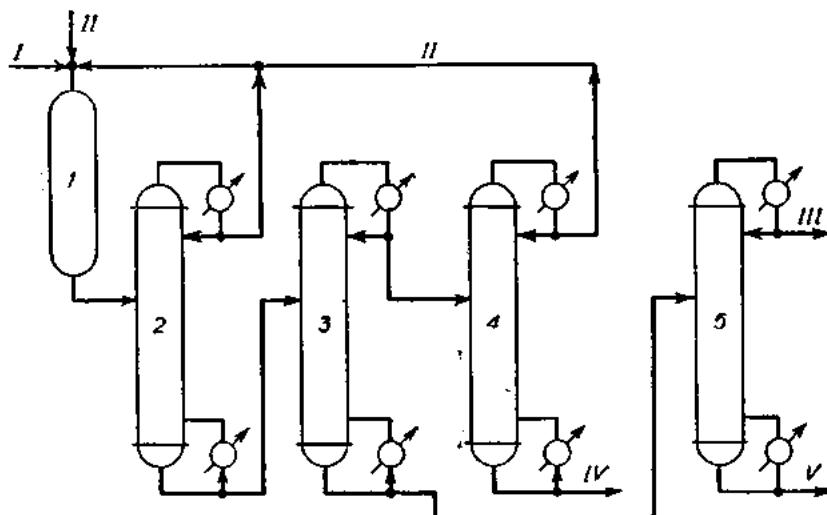


Рис. 9.11. Схема производства диметилацетамида:

1 — реактор; 2, 4 — колонны для отгонки диметиламина из катализата и водно-аминной фракций; 3 — колонны для отгонки из катализата водно-аминной фракции; 5 — колонна для выделения товарного диметилацетамида; I — уксусная кислота; II — диметиламин; III — диметилацетамид; IV — сточная вода; V — кубовый остаток.

в виде ацетата диметиламина), направляются на разделение в ректификационный блок, состоящий из 4 колонн. В колонне 2 отгоняется диметиламин, направляемый на рециркуляцию. Кубовый продукт колонны 2 поступает затем на питание колонны 3, в которой отделяется водно-аминная фракция. Регенерация диметиламина из водной фракции производится в колонне 4. Выделение товарного технического диметилацетамида из безводного катализата осуществляется в колонне 5.

Расходные показатели процесса на 1 т ДММА: уксусной кислоты 0,73—0,74 т, диметиламина 0,54—0,56 т.

Пат. США 3015674, 2/1 1962.

Авт. санд. СССР, 249366 от 25/XII 1969; РЖХим, 1970, 12Н130.

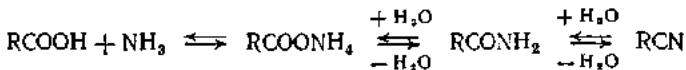
Carty A. D., Cave S. D., Sebastian E. Chem Eng. Sci., 1972, v. 27, p. 993—1001.

9.8. Производство высших нитрилов и аминов

Азотпроизводные жирных кислот — нитрилы и амины находят применение в различных отраслях промышленности. Так, например, нитрилы жирных кислот используются в качестве антизносных присадок к минеральным маслам, пластиникаторов, исходного сырья для синтеза новых моющих средств и т. п. Высшие первичные амины применяются в качестве ингибиторов коррозии, флото-

агентов калийных, борных и титановых руд, антиследжиков калийных удобрений, модификаторов вискозного кордного волокна, адгезионных присадок к битумам и как исходное сырье для синтеза эмульгаторов, новых моющих средств, бактерицидов и т. п.

Процесс аммонолиза жирных кислот в нитрилы осуществляют в жидкой или паровой фазах. При жидкокапельном методе нитрилы получают барботированием газообразного аммиака через жирные кислоты при температуре 230—300 °С. Реакция аммонолиза кислот протекает по следующему механизму: в момент контактирования кислоты и аммиака образуется аммоийная соль, которая затем дегидратируется до амида, а последний до нитрила:



Образующаяся вода непрерывно выводится вместе с непрореагировавшим аммиаком из зоны реакции, благодаря чему равновесие реакции сдвигается в сторону образования нитрила. Недостаток этого метода — сравнительно малая скорость реакции аммонолиза. Для ускорения реакции в качестве катализаторов рекомендуют использовать фосфорную кислоту, ацетат или нафтенат марганца и др. в количестве от 0,5 до 3% (масс.) кислоты.

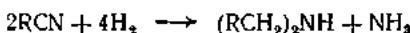
В промышленных условиях нитрилы получают, как правило, непрерывным парофазным методом при температуре 320—360 °С, давлении 0,1—0,7 МПа, объемной скорости подачи кислот 0,2—0,5 ч⁻¹ и мольном соотношении кислоты и аммиака от 1 : 6 до 1 : 20. В качестве катализаторов используют активную окись алюминия, силикагель, кадмий-кальцийфосфат и др.

Реакция аммонолиза эндотермична: $\Delta H = -84$ кДж/моль. Степень превращения кислот в нитрилы за проход составляет 97—99%.

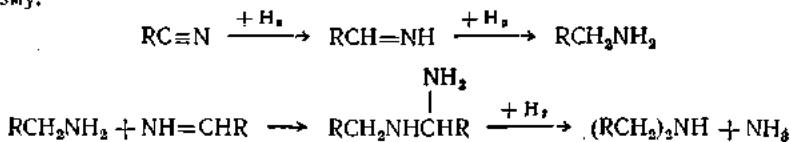
«Сырые» нитрилы подвергаются дистилляции и затем направляются на гидрирование в амины. В зависимости от условий процесс гидрирования можно направить либо в сторону преимущественного получения первичных аминов



либо вторичных аминов:



Образование первичных и вторичных аминов протекает по иминному механизму:



Гидрирование нитрилов в первичные амины осуществляют при температуре 80—120 °С, давлении 1,4—15,0 МПа в присутствии катализаторов: никеля Ренея, бората никеля, никеля на окиси хрома, цинка на окиси хрома, скелетного никеля, промотированного титаном, кобальта на окиси алюминия и др. Для увеличения выхода первичных аминов процесс гидрирования нитрилов рекомендуют проводить в присутствии аммиака или водорастворимых оснований NaOH, KOH и др. При вышеуказанных условиях достигается практически полная конверсия нитрилов в амины, при этом выход первичных аминов составляет 80—95% и вторичных аминов 5—20%.

Процесс каталитического восстановления нитрилов во вторичные амины проводят при температуре 160—240 °С и с применением вышеуказанных катализаторов. Выход вторичных аминов 85%.

Реакция гидрирования нитрилов экзотермична: $\Delta H = 138—158$ кДж/моль.

В большинстве стран (США, Англия, Франция, Чехословакия, Япония и др.) производство высших алифатических аминов базируется на использовании жирных кислот растительного и животного происхождения. Нитрилы таких кислот

гидрируют в периодически действующих автоклавах в присутствии суспензированного катализатора — никеля Ренея.

В СССР разработан непрерывный способ гидрирования нитрилов синтетических жирных кислот $C_{16}-C_{18}$ и $C_{17}-C_{20}$ с применением стационарных катализаторов — кобальта на оксиде алюминия или скелетного никеля, промотированного титаном. Процесс осуществляется при температуре $90-120^{\circ}\text{C}$, давлении $0.5-1$ МПа, объемной скорости подачи нитрилов $0.2-0.3 \text{ ч}^{-1}$ и в присутствии аммиака, который подается в зону реакции для подавления побочных реакций образования вторичных аминов.

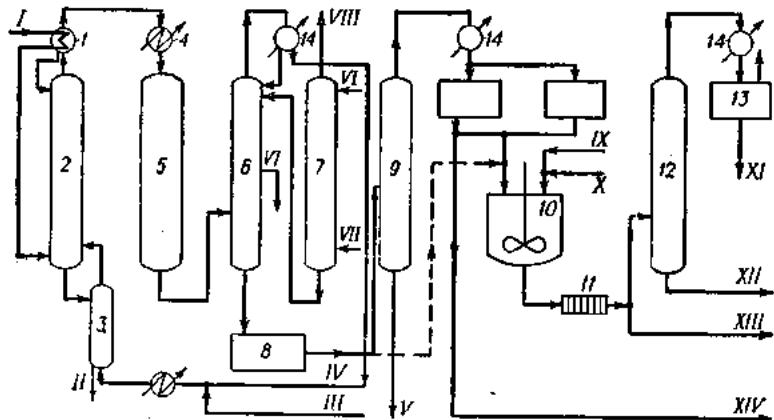


Рис. 9.12. Схема производства высших жирных нитрилов и аминов методом фирмы Агроугл:

1 — теплосбменник; 2, 3 — колонны аммонолиза; 4 — перегреватель; 5 — реактор; 6 — отпарная колонна; 7 — абсорбер; 8 — емкость для интрилов-сырца; 9, 12 — ректификационные колонны; 10 — автоклав; 11 — фильтр; 13 — емкость для первичных аминов; 14 — конденсаторы-холодильники;
 I — жирные кислоты; II — пек; III — амиак; IV — рециклил амиака; V — кубовый остаток; VI — вода; VII — азимах на абсорбцию; VIII — азот; IX — водород; X — никель Ренея; XI — первичные амины; XII — вторичные амины; XIII — гидрогенизат; XIV — патрилы.

Степень превращения нитрилов в амины — около 100% за проход. Выход первичных аминов — 88—95%.

Метод получения нитрилов и аминов на основе жирных кислот был впервые разработан фирмой Armour (США) и реализован в 1942 г. на одном из ее заводов. Процесс включает две стадии: аммонолиз жирных кислот в нитрилы и гидрирование нитрилов в соответствующие амины. Первая стадия осуществляется на проточной установке непрерывного действия, вторая — в периодически действующих автоклавах.

Технологическая схема установки для производства нитрилов и аминов по методу фирмы Агтмоуг изображена на рис. 9.12. Жирные кислоты, нагретые до 240°C в теплообменнике 1, поступают на нижние тарелки колонны аммонолиза 2, куда одновременно подается перегретый аммиак из колонны 3. Температура в кубе колонны 2 поддерживается около 315°C , температура аммиака на входе в колонну 3 — 360°C . В колоннах 2 и 3 протекает реакция термического аммонолиза жирных кислот в амиды и нитрилы; последние вместе с парами воды и избыточным аммиаком проходят теплообменник 1, перегреватель 4, где нагреваются до 360°C , и поступают в трубчатый реактор 5, наполненный активной окисью алюминия.

Из колонны 3 снизу отбирается нитрильный пек, который направляется на скижание. Продукты реакции после реактора поступают в отпарную колонну 6, из которой сверху отбирается газообразный аммиак и направляется в рецикл. Вода выводится из колонны 6 боковым погоном. Часть аммиака постоянно слу-

вается из рецикла через абсорбер 7; инертные газы, накапливающиеся в циркуляционном аммиаке, из абсорбера сбрасываются в атмосферу. Водный раствор аммиака из абсорбера поступает в виде флегмы в колонну 6 для регенерации аммиака. Нитрилы, освобожденные от воды и аммиака, поступают сначала в промежуточную емкость 8 и далее подвергаются дистилляции в колонне 9.

Гидрирование нитрилов в первичные амины осуществляют в автоклаве 10 в течение 3—4 ч при температуре 150 °C, давлении 1,4 МПа в присутствии 0,5—1,0% (масс.) никеля Ренея. Степень превращения нитрилов в амины близка к 100%, выход первичных и вторичных аминов составляет соответственно 85 и 15%. Для увеличения выхода вторичных аминов (до 85%) температуру процесса гидрирования повышают до 200—250 °C. В случае необходимости гидрогенизаты подвергают разгонке на колонне 12 с получением первичных и вторичных аминов.

Авт. свид. СССР 237159, 1968; 367983, 1970.

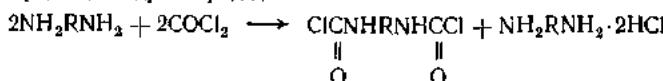
Kirk D., Othmer D. Encyclopedia of Chemical Technology. V. 6. N. Y., «Interscience», 1951, p. 222.
Якушин М. И. Хим. пром., 1966, № 7, с. 13 (493); 1962, № 1, с. 11; 1965, № 8, с. 16 (576).

Kenjan R., Stingley D., Young H. Ind. Eng. Chem., 1950, v. 42, p. 202—213.

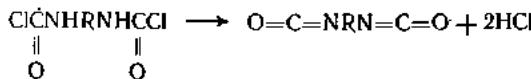
9.9. Производство дизоцианатов

Дизоцианаты находят применение в промышленности для производства полиуретановых лаков, волокон, каучуков, клеев, искусственной кожи, полиполиуретанов. Однако среди многочисленных способов синтеза изоцианатов пока только один метод — фостенирование аминов — имеет промышленное значение.

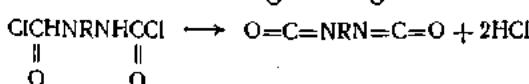
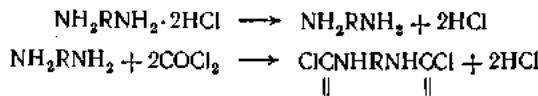
Впервые синтез изоцианатов указанным методом осуществил Гентшел в 1884 г. Метод заключался в следующем: диамин растворяется в инертном растворителе, в качестве которого могут использоваться бензол, толуол, ксиол, хлорбензол, о-дихлорбензол, о-хлортолуол, и прибавляется к раствору фосгена в аналогичном растворителе при температуре около 20 °C, в результате чего протекает реакция фостенирования диамина с образованием суспензии, содержащей дикарбамоилхлорид и дигидрохлорид диамина:



Для предотвращения образования карбамидов амин всегда добавляют к раствору фосгена, чтобы последний был в избытке по отношению к амину. При нагревании реакционной смеси до 50—70 °C дикарбамоилхлорид дегидрохлорированием переводится в дизоцианат:



При дальнейшем повышении температуры (до 150—200 °C) дигидрохлорид диамина диссоциирует, фосген реагирует с выделившимся диамином, образуя дикарбамоилхлорид, который затем превращается в дизоцианат и хлористый водород:



В другом варианте синтеза изоцианатов диамин сначала обрабатывают хлористым водородом или двуокисью углерода, превращая их в соответствующие дигидрохлориды или дикарбаминовую кислоту, а затем фостенируют при

температура выше 100 °С. Такая предварительная обработка аминов понижает их реакционную способность и при фосгенировании предотвращает образование побочных продуктов типа производных мочевины. Для ускорения реакции фосгена с гидрохлоридами аминов используют катализаторы: третичные амины, галогениды металлов, трехфтористый бор и др.

В промышленных условиях диизоцианаты получают периодическим и непрерывным методами. В периодическом процессе синтез осуществляют в автоклавах, снабженных мешалками. Фосгенирование аминов проводят в две ступени: при низкой температуре (около 20 °С) и при повышенной температуре (150—200 °С). После завершения процесса реакционную массу продувают азотом или метаном для удаления остатков фосгена и хлористого водорода и затем дистиллируют с получением целевого диизоцианата; непрореагировавший фосген улавливается в абсорбере тем же растворителем и направляется в рецикл.

Непрерывный процесс осуществляют по двум вариантам. Первый из них проводится в трех реакторах, работающих при температурах от 20 до 200 °С. Второй вариант заключается в фосгенировании солей аминов в одном реакторе при повышенной температуре (около 200 °С). В настоящее время промышленностью вырабатываются различные алифатические и ароматические диизоцианаты: гексаметилендиизоцианат, ксилилендиизоцианат, дициклогексиметандиизоцианат, толуилендиизоцианат, дифенилметандиизоцианат, нафтилин-1,5-диизоцианат, толидиндиизоцианат и др. Все перечисленные изоцианаты получают на основе соответствующих диаминов и фосгена.

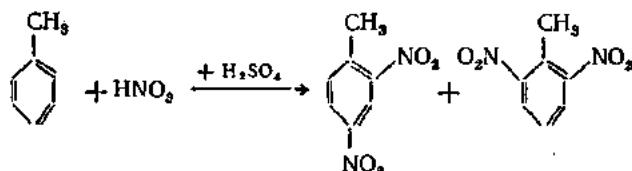
В производстве полиуретанов самый крупнотоннажный продукт — это толуилендиизоцианат, синтезируемый на основе толуилендиамина.

Sill J. K., Campbell T. W. Condensation Monomers. N. Y., «Wiley-Interscience», 1972, p. 389.
Юкельсон И. И. Технология основного органического синтеза. М., «Химия», 1968. 848 с.
Hydrocarb. Process., 1965, v. 44, № 11, p. 277; 1966, v. 45, № 11, p. 213.

Получение толуилендиизоцианата из толуола

Процесс осуществляют в три стадии.

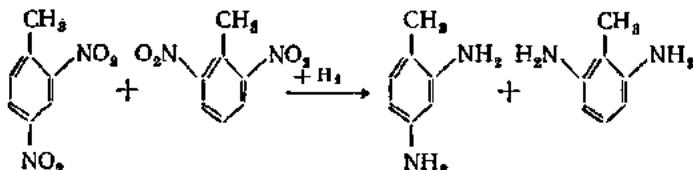
1. Нитрование толуола в динитротолуол:



Реакция нитрования проводится в двух последовательных нитраторах большей частью смесь азотной и серной кислот. В первом нитраторе процесс осуществляют при температуре около 40 °С с получением смеси *o*-нитротолуола и *n*-нитротолуола, которые затем во втором нитраторе при 70—80 °С дают в основном смесь 2,4- и 2,6-динитротолуолов. Для нитрования на второй стадии используют нитрующую смесь, содержащую 23% HNO₃, 67% H₂SO₄ и 10% H₂O. Избыток азотной кислоты составляет около 10% от теоретического.

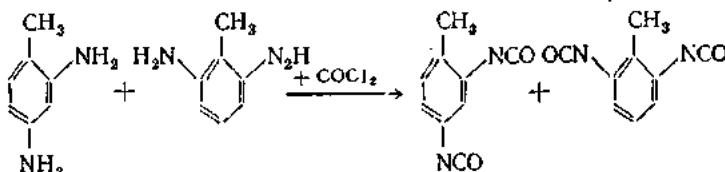
Реакция необратима и высокоеэкзотермична: $\Delta H = 151$ кДж в расчете на одну нитрогруппу.

2. Гидрирование динитротолуола в толуилендиамин:



Процесс гидрирования смеси 2,4- и 2,6-динитротолуола осуществляют в среде органического растворителя (например, метанола) при температуре 100—170 °C, давлении 5—10 МПа с применением суспензированных катализаторов: никеля Ренея, платины или палладия на угле и др. Выход диамина достигает 95—97%.

3. Фосгенирование толуилендиамина в толуилендиизоцианат:



Полученную при восстановлении динитротолуола смесь диаминов растворяют в *o*-дихлорбензоле и смешивают с раствором фосгена в указанном растворителе. Процесс синтеза дизоцианата осуществляют периодическим или непрерывным методом, как указано выше.

По данному фирмой Leonard Process (США), фосгенирование толуилендиамина по непрерывному методу производят в трёх реакторах, работающих при разных температурах, причем свежий фосген подают противотоком в третий реактор. Выход толуилендиизоцианата составляет 75% от теоретического в расчете на толуол и 85% — в расчете на фосген.

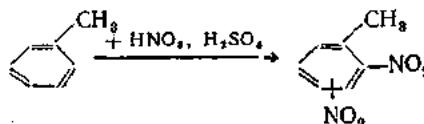
Hydrocarb. Process., 1965, v. 44, № 11, p. 277.

Получение толуилендиизоцианата по методу фирмы Mitsubishi

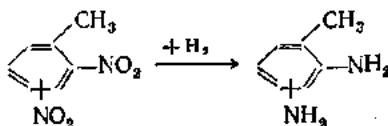
Фирма Mitsubishi (Япония) разработала способ получения толуилендиизоцианата, в котором в качестве исходного сырья используются толуол, азотная и серная кислоты, водород, хлор и окись углерода. Процесс впервые реализован в 1961 г. на опытно-промышленной установке мощностью 600 т/год. В 1971 г. производительность установки была увеличена до 10 тыс. т/год.

Процесс включает 5 стадий.

1. Нитрование толуола с получением смеси 2,4- и 2,6-динитротолуола:



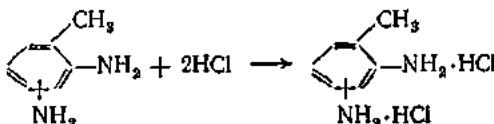
2. Гидрирование динитротолуола в толуилендиамин:



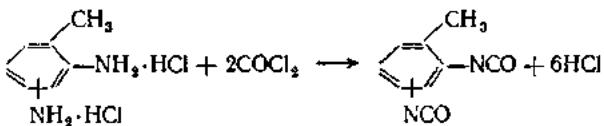
3. Синтез фосгена из окиси углерода и хлора:



4. Получение дигидрохлорида толуилендиамина:



5. Фосгенирование дигидрохлорида толуиллендиамина:



Технологическая схема процесса изображена на рис. 9.13. Толуол нитруется азотной и серной кислотами в двух последовательно расположенных нитраторах 1 и 3. Образующийся динитротолуол отделяется в сепараторе 4 от смеси кислот, промывается в аппаратах 5 и 6 соответственно горячей водой и специальным

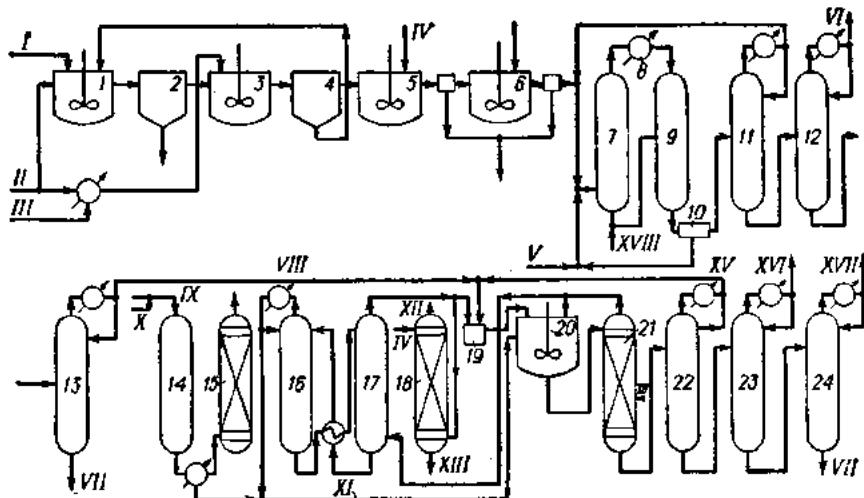


Рис. 9.13. Схема производства толуилендиизоцианата методом фирмы Mitsubishi

I, 3 — интраторы; 2, 4 — сепараторы; 5, 6 — промывные аппараты; 7 — реактор гидровалки динитротолуола; 8 — ходильник; 9 — сепаратор высокого давления; 10 — фильтр; 11, 12, 13 — ректификационные колонны; 14 — реактор синтеза фосгена; 15, 17, 18 — абсорберы; 16 — колонна для регенерации фосгена; 19 — форконтактор; 20 — реактор фосгенирования; 21 — отпарная колонна; 22, 23, 24 — колонны для выделения, соответственно, одихлорбензола, промежуточной фракции и толуиллендиазината; I — толуол; II — азотная кислота; III — серная кислота; IV — вода для промывки; V — катализатор; VI — сточная вода; VII — кубовый продукт; VIII — толуиллендиазин; IX — хлор; X — окись углерода; XI — фосген; XII — хлористый водород; XIII — 35%ная соляная кислота; XIV — азот; XV — одихлорбензол; XVI — промежуточная фракция; XVII — толуиллендиазинат; XVIII — водород.

агентом (по-видимому, раствором щелочи) и поступает в реактор 7, где гидрируется в толуиллендиамин в среде органического растворителя и в присутствии суспензионного катализатора. Продукты реакции охлаждаются в холодильнике 8 и направляются в сепаратор высокого давления 9, в котором проходит разделение гидрогенизата и водорода, возвращаемого в рецикл. Гидрогенизат, содержащий растворитель, воду, толуиллендиамин, катализатор и высококипящие побочные продукты, выходит снизу сепаратора, проходит фильтр 10 и поступает в ректификационный блок, состоящий из трех колонн 11, 12, 13, на которых последовательно выделяются растворитель, направляемый затем в рецикл, вода и толуиллендиамин. Катализатор после фильтра 10 возвращается в реактор гидрирования. Рафинированный толуиллендиамин, выделяемый из продуктов реакции верхним потоком колонны 13, поступает в форконтактор 19, где он растворяется в о-дихлорбензоле и обрабатывается сухим хлористым водородом, поступающим со стадии фосгенирования из абсорбера 17. Получаемая суспензия дигидрохлорида толуиллендиамина в о-дихлорбензоле направляется затем в реактор 20, где

фосгенируется при повышенной температуре с получением толуилендицианата и хлористого водорода. Раствор толуилендицианата вытекает снизу из реактора 20, проходит отпарную колонну 21, где продувается азотом с целью удаления остатков фосгена и хлористого водорода, и затем поступает на разделение в систему вакуумных ректификационных колонн 22, 23 и 24, на которых последовательно отгоняются о-дихлорбензол, промежуточная фракция и товарный толуилендицианат. о-Дихлорбензол, выделенный из колонны 22, возвращается в форконтактор 19 для растворения диамина. Хлористый водород, получающийся в процессе фосгенирования соли толуилендиамина, вместе с непрореагировавшим фосгеном, выходят сверху из реактора 20 и отпарной колонны 21 и поступают в абсорбер 17, в котором пары фосгена улавливаются растворителем. Сверху из абсорбера 17 выходит сухой хлористый водород, одна часть которого направляется в рецикл в форконтактор 19 для синтеза соответствующей соли толуилендиамина, другая часть улавливается водой в абсорбере 18 с получением товарной 35%-ной соляной кислоты.

Синтез фосгена осуществляется из CO и Cl₂ в трубчатом реакторе 14, в котором в качестве катализатора используют активный уголь. Выход фосгена близок к теоретическому.

После реактора 14 фосген конденсируется в холодильнике, затем смешивается с рециклом фосгена, выделенным из абсорбера в колонне 16, и направляется в реактор 20 для синтеза толуилендицианата. Основные расходные показатели процесса в расчете на 1 г толуилендицианата: толуола 0,676 т, азотной кислоты (100%) 0,944 т, серной кислоты (100%) 0,767 т, водорода 1040 м³, окиси углерода 325 м³, хлора 944 м³.

Hydrocarb. Process., 1966, v. 45, № 11, p. 177–179; 1971, v. 50, № 11, p. 213.

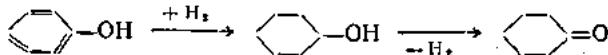
9.10. Производство капролактама

Капролактам является одним из важнейших крупнотоннажных мономеров, используемых в промышленности для синтеза полiamидных волокон и пластмасс. Указанный мономер может быть синтезирован различными методами, в которых в качестве исходного сырья используется фенол, циклогексан, анилин или толуол. Впервые синтез капролактама был осуществлен в Германии в 1910 г.

Получение капролактама из фенола

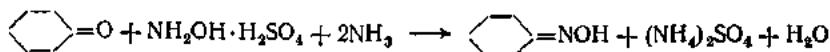
Указанный способ является традиционным для производства капролактама и включает в себя пять стадий.

Сначала фенол гидрируют в циклогексанол, который затем на второй стадии дегидрируют до циклогексанона:



Процесс гидрирования осуществляют при давлении 1,5–2 МПа, температуре 135–150 °C в присутствии никелевого катализатора. Выход циклогексанола достигает 95% от теоретического *. Циклогексанол-сырец очищают ректификацией и затем подвергают дегидрированию при 400–450 °C и давлении, близком к атмосферному. В качестве катализаторов используют цинковые контакты (сплавы: Zn–Fe, Zn–Cr и др.). Степень превращения циклогексанола за проход составляет 70–80%.

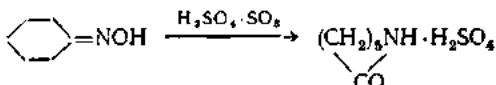
Полученную смесь циклогексанона и циклогексанола разделяют дистилляцией; выделенный циклогексанол направляют в рецикл. Выход циклогексанона достигает 92–94% от теоретического. Полученный циклогексанон превращают в циклогексаноноксим к конденсацией с сульфатом гидроксиламина в присутствии аммиака:



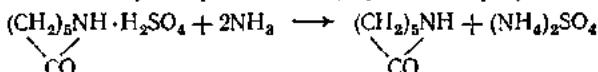
* Более подробные сведения о процессе приведены в гл. I настоящего тома.

Реакцию оксимирования проводят при температуре 85—90 °С и pH ≈ 7, регулируя ее подачей аммиака. Образующиеся продукты после реактора поступают в сепаратор, где разделяются на две фазы. Органическая фаза, содержащая оксим, декантируется от более тяжелого водного слоя сульфата аммония и направляется на следующую стадию — перегруппировку (изомеризацию) оксима в капролактам. Неорганическая фаза направляется для выделения сульфата аммония.

Вышеуказанные перегруппировки осуществляются в соответствии с реакцией Бекмана:



Реакция изомеризации оксима проводится в присутствии олеума при температуре не выше 80—85 °С. На 1 кг оксима расходуется 2 кг серной кислоты. По окончании изомеризации серная кислота, находящаяся в продуктах реакции, нейтрализуется водным раствором аммиака; при этом образуется два слоя:



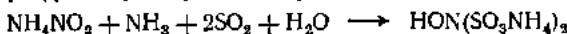
Нижний слой — раствор сульфата аммония — отделяют декантацией и направляют в регенерационное отделение, где испаряют под вакуумом воду и получают кристаллический сульфат аммония, используемый в качестве удобрения. Лактам, находящийся в верхнем слое, подвергается некоторым химическим и физическим обработкам и очищается от примесей — повторной ректификацией под вакуумом. Сульфат гидроксиламина, используемый для синтеза оксима, обычно получают методом Ращига, в котором в качестве исходного сырья используют SO_2 , NH_3 , CO_2 и H_2O . Метод заключается в следующем — сначала получают карбонат и бикарбонат аммония абсорбцией аммиака и двуокиси углерода в воде:



Затем производят нитрит аммония окислением аммиака на катализаторах и абсорбцией образующихся окислов азота раствором карбоната аммония:



Раствор нитрита аммония обрабатывается далее аммиаком и сернистым антидридом с получением гидроксиламинидсульфоната, который при повышенной температуре гидролизуется с образованием сернокислого гидроксиламина:



Основными недостатками рассмотренного процесса являются многостадийность, высокие капиталовложения, большой расход аммиака и высокий выход побочного продукта — сульфата аммония (около 5 т на 1 т капролактама), сбыт которого в качестве удобрения в последние годы становится все более затруднительным, так как в сельском хозяйстве появилась тенденция заменять его удобрениями с более высоким содержанием азота (мочевина и др.).

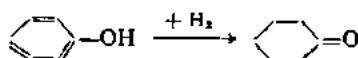
Hydrocarb. Process., 1970, v. 49, № 11, p. 137.

Получение капролактама из фенола по методу фирмы Allied Chemical

Фирма Allied Chemical (г. Хоупвилл, США) с 1954 г. производит капролактам из фенола на установке мощностью 150 тыс. т/год.

Американская компания, всегда применявшая традиционный процесс, провела значительные его усовершенствования, чтобы улучшить качество и увеличить производительность.

чить выход капролактама. Одно из существенных усовершенствований процесса — гидрирование фенола в одну стадию непосредственно в циклогексанон:



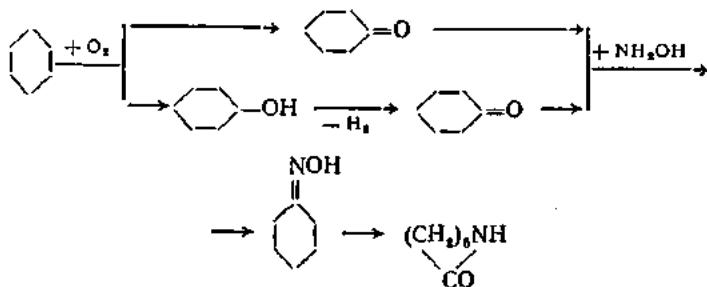
Реакция проводится в серии реакторов с применением катализатора палладий на угле. Продукты реакции фильтруются от катализатора и подвергаются ректификации с целью удаления непрореагировавшего фенола, который затем поступает в рецикл. Полученную смесь циклогексанона и циклогексанола разделяют дистилляцией. Циклогексанон направляют затем на переработку в соответствующий оксим классическим методом. После проведения бекмаловской перегруппировки капролактам-сырец, выделенный из реакционной массы нейтрализацией аммиаком и последующей экстракцией растворителем, очищается методом кристаллизации из водных растворов.

В данном процессе выход побочного продукта — сульфата аммония — составляет 4,6 т на тонну капролактама.

Hydrocarb. Process., 1970, v. 49, № 11, p. 138.

Получение капролактама на основе циклогексана через циклогексанон

Процесс производства капролактама на основе фенола имеет ряд крупных недостатков: высокая стоимость фенола, многостадийность процесса, большой расход неорганических продуктов и др. Указанные недостатки могут быть устранены при использовании других способов, основанных на применении для синтеза капролактама циклогексана, вырабатываемого нефтехимической промышленностью в больших количествах и по цене почти в два раза более низкой, чем у фенола. Именно по этой причине циклогексан был первым продуктом, заменившим фенол в производстве капролактама. Характерной особенностью этого процесса является окисление циклогексана в циклогексанон кислородом воздуха в две стадии и последующая переработка циклогексанона в капролактам по известной технологии:



Процесс окисления циклогексана обычно проводят в жидкой фазе при 120—165 °С, давлении 0,8—2 МПа в присутствии катализаторов: нафтената кобальта (0,02—0,05%), стеарата марганца или соединений бора; при этом получают смесь циклогексанона и циклогексанола в соотношении, близком 1 : 1. Степень превращения циклогексана за проход составляет 5—10%. Суммарный выход циклогексанола и циклогексанона достигает 65—75%.

Разработкой процессов получения капролактама на основе циклогексана через циклогексанон занимались фирмы DSM совместно со Stamicarbon, Inventa, Scientific Design, Emser Werke и др. В СССР исследования в этой области начались в 1966 г.

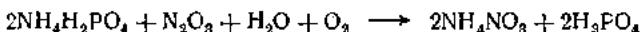
Получение капролактама по методу фирмы DSM. Циклогексанон получают из циклогексана в две стадии. Сначала окисляют циклогексан в циклогексанол

в присутствии кобальтового катализатора при 145—165 °С и давлении 0,8—1 МПа, при этом степень превращения циклогексана составляет около 5%. Низкая глубина конверсии диктуется необходимостью уменьшить образование побочных продуктов. При окислении образуется смесь циклогексанола и циклогексанона, содержащая небольшое количество побочных продуктов (уксусная и адипиновая кислоты, CO и CO₂, эфиры циклогексанола). Продукты реакции обрабатываются каустической содой с целью нейтрализации кислот, гидролиза эфиров и выделения смеси циклогексанола и циклогексанона, которая затем подвергается ректификации. Циклогексанол дегидрируется в циклогексанон на второй стадии. Полученный циклогексанон перерабатывается затем в капролактам по известной классической технологии через стадию образования циклогексаноноксима.

Фирма DSM совместно со Stamicarbon в 1965—1970 гг. провела значительные усовершенствования этого процесса и с 1970 г. начала строить установки для производства капролактама по усовершенствованной технологии, отличительной особенностью которой является использование фосфата гидроксиламина для оксимирирования циклогексанона. Фосфат гидроксиламина получают каталитическим восстановлением нитрата аммония в растворе фосфорной кислоты и в присутствии катализатора палладий на угле:



Полученный раствор фосфата гидроксиламина используют для синтеза циклогексаноноксима, который затем подвергают бекмановской перегруппировке в капролактам в присутствии олеума. Раствор фосфата аммония, получающийся на стадии оксимирирования, регенерируется посредством пропускания через него кислорода и окислов азота



и направляется в рециркуляцию на гидрирование для производства фосфата гидроксиламина. Окислы азота получают на установке окислением амиака. В этом процессе расход серной кислоты и амиака, а также количество отходов резко уменьшены по сравнению с классическим способом. Сульфат аммония, образующийся в данном процессе на стадии бекмановской перегруппировки в количестве 1,8 т/т капролактама, подвергается пиролизу с образованием N₂, SO₂ и SO₃ и получением из них олеума.

Основные расходные показатели процесса на 1 т капролактама: циклогексанона 0,905 т, амиака 0,805 т, серной кислоты (100%) 1,368 т, водорода 0,096 т.

По усовершенствованному способу фирмой построены 3 установки в США, Японии и Англии общей мощностью 213 тыс. т/год.

Получение капролактама методом фирм Inventa и Scientific Design. Процесс фирмы Inventa в принципе почти не отличается от первоначального варианта процесса DSM. Для производства сульфата гидроксиламина используется новая технология, заключающаяся в каталитическом восстановлении нитрозных газов, образующихся при окислении амиака, в присутствии катализатора платина на угле. Основные расходные показатели процесса в расчете на 1 т капролактама: циклогексана 1,0 т, олеума (100%) 1,1 т, амиака 0,9 т, серной кислоты 0,52 т, водорода 420 м³, кислорода 340 м³.

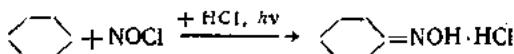
Процесс реализован в Японии, Индии, Польше, Испании, Швейцарии и Турции на установках общей мощностью 370 тыс. т/год.

Процесс получения капролактама фирмы Scientific Design отличается тем, что в качестве катализатора реакции окисления циклогексана применяют соединения бора. Процесс применяется не только для производства капролактама, но также и для синтеза адипиновой кислоты.

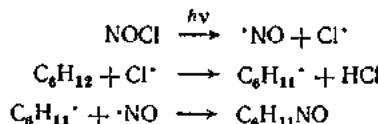
Hydrocarb. Process., 1970, v. 49, № 11, p. 120, 137—139; 1972, v. 51, № 11, p. 92; 1975, v. 54, № 11, p. 119, 120.
Рогачев З. А. Основы химии и технологии химических волокон. Т. 2. М., «Химия», 1974. 21 с.

Получение капролактама по методу фирмы Toyo Rayon

Фирмой Toyo Rayon (Япония) разработан оригинальный способ получения капролактама, в котором циклогексаноноксим получают в одну стадию photoхимическим нитрованием циклогексана хлористым нитрозилом:

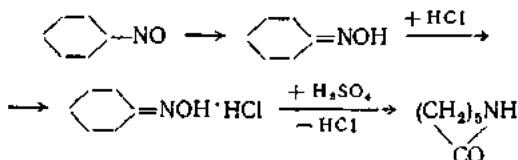


В результате облучения реакционной смеси сначала происходит гомолитическое разложение хлористого нитрозила на радикалы $\text{Cl}\cdot$ и $\cdot\text{NO}$, которые затем, взаимодействуя с циклогексаном, образуют нитрозоциклогексан:

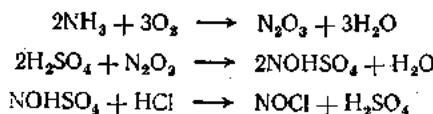


Образующийся нитрозоциклогексан тут же изомеризуется в циклогексанон-оксим, который далее взаимодействует с хлористым водородом с образованием солянокислого циклогексаноноксима. Выход оксима достигает 90% от теоретического.

Для инициирования реакции в качестве источника света используют люминесцентные или ртутно-кварцевые лампы мощностью от 20 до 60 кВт. Полученный циклогексаноноксим подвергается затем бекмановской перегруппировке в капролактам в присутствии олеума:



Выделяющийся при этом хлористый водород направляется в рецикли для производства нитрозилхлорида, который получают по следующей схеме:



Основные расходные показатели процесса на 1 т капролактама: циклогексана 0,91 т, электроэнергии 1,6 ГДж. В качестве побочного продукта образуется сульфат аммония — 1,8 т/т.

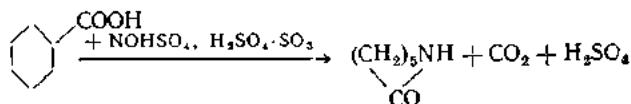
Этот способ позволил резко упростить технологическую схему установки для производства капролактама, уменьшить выход сульфата аммония и других побочных продуктов. При наличии дешевой электроэнергии он может стать одним из самых экономичных методов получения капролактама.

Процесс реализован фирмой Togau Industry на установке мощностью 150 тыс. т/год в г. Нагая (Япония).

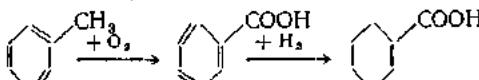
Hydrocarb. Process., 1975, v. 54, № 11, p. 119; 1969, v. 48, № 11, p. 164.
Артемьев А. А., Вендельштейн Е. Г. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1966, № 11,
с. 612—618.
Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон. Т. 2. М., «Химия», 1974,
21 с.
Артемьев А. А., Стрелоцова А. А. и др., Хим. наука и пром., 1958, т. 3, № 5, с. 629.

Получение капролактама по методу фирмы SNIA Viscosa

Метод разработан фирмой SNIA Viscosa (Италия) в 1960 г. и базируется на получении капролактама непосредственно из циклогексанкарбоновой кислоты и нитрозилсерной кислоты в присутствии олеума:



Циклогексанкарбоновую кислоту получают из толуола. Толуол сначала окисляют кислородом воздуха до бензойной кислоты, которую затем гидрированием превращают в циклогексанкарбоновую:



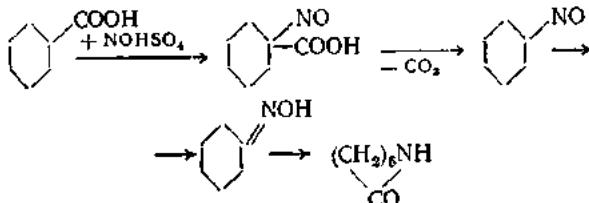
Окисление толуола производят в жидкой фазе в присутствии катализатора — солей кобальта при 160—170 °С и давлении 0,8—1 МПа. Степень превращения толуола за проход около 30%. Выход бензойной кислоты достигает 92% от теоретического.

Газовый поток, выходящий из реактора, охлаждается до 7—8 °С для улавливания толуола, который конденсируется, отделяется от воды и направляется на рециркуляцию. Охлажденные газы перед выбросом в атмосферу проходят через адсорбер с активным углем, где улавливаются следы углеводорода. Жидкая реакционная масса, выходящая из реактора и содержащая бензойную кислоту (до 30%), промежуточные и побочные продукты, толуол и катализатор, подвергается дистillationи на ректификационной колонне, с верха которой отбираются толуол и промежуточные продукты реакции, направляемые в рецикл. Бензойная кислота с чистотой 99% отбирается боковым погоном и поступает на гидрирование в циклогексанкарбоновую кислоту.

Процесс гидрирования осуществляется в 3 реакторах с мешалками при температуре около 170 °С, давления 1—1,7 МПа в присутствии суспензированного палладиевого катализатора, осажденного на угле. Степень превращения 99,9%, при этом выход циклогексанкарбоновой кислоты близок к теоретическому. Гидрогенизат отделяют от катализатора и подвергают вакуумной перегонке. Дистиллированная циклогексанкарбоновая кислота направляется затем на стадию нитрирования. В качестве нитрирующего агента используется 73%-ный раствор нитрозилсерной кислоты в серной кислоте, получаемый окислением амиака кислородом воздуха на платинородиевом катализаторе с последующей абсорбцией образующихся окислов азота в олеуме.

Циклогексанкарбоновая кислота растворяется в циклогексане, затем раствор смешивается с олеумом при комнатной температуре и направляется в реактор нитрирования, представляющий собой многоступенчатый аппарат с мешалками. Раствор NOHSO_4 подается в каждую ступень реактора до завершения конверсии.

Реакция нитрирования проводится в кипящем циклогексане при атмосферном давлении. В результате взаимодействия циклогексанкарбоновой кислоты с нитрозилсерной кислотой происходит декарбоксилирование и при дальнейших обработках реакционной массы образуется капролактам по следующей схеме:



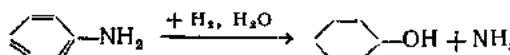
На 1 моль капролактама выделяется 1 моль CO_2 и незначительное количество других газов (NO , CO , SO_2 , N_2). В качестве побочных продуктов реакции нитрования образуются сульфоновые кислоты типа циклогексанкарбоксисульфовой, ϵ -аминокапроновая кислота и др. в количестве до 10% от исходной органической кислоты. Продукты реакции подвергаются затем гидролизу при низкой температуре и разделяются в сепараторе на две фазы: верхняя — циклогексан с растворенной в нем непрореагировавшей циклогексанкарбоновой кислотой — направляется в рецикл; нижняя — раствор капролактама в разбавленной серной кислоте. Остатки карбоновой кислоты экстрагируются из раствора серной кислоты дистиллированным циклогексаном, который затем отгоняется, а кислота направляется в рецикл. Сернокислотный раствор капролактама поступает на нейтрализацию аммиаком. Эта операция производится прямо в вакуум-кристаллизаторе с использованием теплоты реакции нейтрализации для испарения воды. После испарения части воды образуются два слоя: нижний — насыщенный водный раствор сульфата аммония и верхний — концентрированный водный раствор капролактама. Последний поступает на очистку, заключающуюся в экстракции капролактама толуолом, промывке полученного экстракта водой и выделении капролактама методом вакуумной ректификации. Водный раствор сульфата аммония перерабатывается в соответствующую кристаллическую соль и используется как удобрение. В этом процессе расход серной кислоты составляет 1,1 моля на 1 моль капролактама.

Процесс реализован на установке мощностью 16 тыс. т/год в г. Торвикско (Италия).

Hydrocarb. Process., 1969, v. 48, № 11, p. 162; 1970, v. 49, № 11, p. 137; 1973, v. 5 № 11, p. 109.
Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон. Т. 2. М., «Химия», 1972. 21 с.

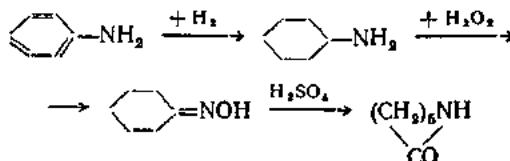
Получение капролактама на основе анилина

Капролактам получают также из анилина, который сначала гидрируют в циклогексанол над никелевым катализатором при температуре 200—250 °С в присутствии паров воды.



Полученный гидрогенизат содержит около 60—65% циклогексанола, 20% анилина, 5% циклогексиламина и 5—10% побочных продуктов реакции. После выделения циклогексанола побочные и промежуточные продукты и непрореагировавший анилин возвращают в рецикл; циклогексанол перерабатывают в капролактам по известной технологии.

Эффективность данного способа получения капролактама может быть значительно повышена, если процесс гидрирования анилина направить в сторону преимущественного получения циклогексиламина и последующего окисления его в циклогексаноноксим перекисью водорода:



Гидрирование анилина проводят при температуре 180—280 °С, давлении 7—15 МПа в присутствии никелевых или кобальтовых катализаторов. Особенно эффективны кобальтовые катализаторы, осажденные на окси кальция. Выход циклогексиламина на них достигает 93%.

Процесс окисления циклогексиламина осуществляют перекисью водорода при 0—15 °С в присутствии катализаторов — солей молибденовой или вольфрамовой кислот. Выход циклогексаноноксима достигает 94—95%. Окси-

перерабатывается далее в лактам по известному методу. Основным недостатком этого способа является использование сравнительно дорогой перекиси водорода.

По другому варианту процесса циклогексиламин перерабатывается в капролактам с использованием стадии гидролиза амина в циклогексанон и циклогексанол. Реакцию гидролиза осуществляют в присутствии водяного пара над никель-хромовым катализатором при 160—225 °C, атмосферном давлении, скорости подачи амина 0,3—0,4 ч⁻¹ и соотношении вода/амин, равном 2,2 : 1.

Степень превращения циклогексиламина за проход 75—90%.

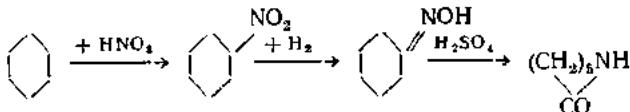
Получение капролактама на основе анилина не нашло широкого применения в промышленности.

Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон. Т. 2. М., «Химия», 1974.
21 с.

Бабкин Б. А., Вендельштейн Е. Г., Генкина Е. В. Хим. волокна, 1961, № 4, с. 3—6.

Получение капролактама по методу фирмы Du Pont.

Фирма Du Pont^{*}(США) разработала и реализовала в промышленности на установке мощностью 22 тыс. т/год процесс получения капролактама, базирующийся на нитровании циклогексана до нитроциклогексана, восстановлении последнего в циклогексаноноксим и превращении его в капролактам известным способом:



Реакция нитрования циклогексана протекает в жидкой фазе по радикально-цепному механизму при температуре 120—125 °C, давлении 0,3—0,5 МПа. Степень превращения циклогексана 40% за проход. Выход нитроциклогексана составляет 40% от превращенного сырья. Одновременно получается адипиновая кислота.

Советскими исследователями разработан процесс нитрования циклогексана при повышенных температурах и давлении: 150—200 °C и 5—10 МПа. В адиабатических условиях при времени контакта 30 с достигается 30%-ная степень превращения циклогексана. Выход нитроциклогексана составляет 60—65%.

Процесс нитрования циклогексана может также проводиться в паровой фазе 50%-ной азотной кислотой при 380—450 °C, атмосферном давлении, времени контакта 1—2 с и мольном соотношении циклогексан/кислота, равном 2 : 1. Выход нитроциклогексана — 60%; выход побочных продуктов окисления — 20%. Газообразные продукты реакции содержат 50% (об.) NO, 20% (об.) N₂O и 30% (об.) CO и CO₂. Оксис азота после окисления в двуокись используется для производства газотной кислоты. Жидкие продукты реакции, содержащие нитроциклогексан, циклогексан, циклогексанон, циклогексанол, низшие жирные кислоты и нитро-парафины, разделяют методом ректификации.

Полученный в процессе нитроциклогексан катализически восстанавливают в циклогексаноноксим с выходом 55—60% при температуре 140—160 °C, давлении 10—12 МПа в присутствии цинк-хромового катализатора, промотированного серебром.

По данным советских ученых, выход циклогексаноноксима может быть повышен до 85—90%, если процесс гидрирования нитроциклогексана осуществлять при 80—130 °C, давлении 15—20 МПа в присутствии амиака и с применением медного катализатора. Полученный оксим перерабатывают в капролактам классическим методом. В этом процессе на 1 т капролактама образуется 0,4 т адипиновой кислоты. Метод может быть экономичным при условии сбыта адипиновой кислоты.

Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон. Т. 2. М., «Химия», 1974.
21 с.

Паушкин Я. М., Адельсон С. В., Вишнякова Т. П. Технология нефтхимического синтеза. Т. 2. М., «Химия», 1975, с. 138.

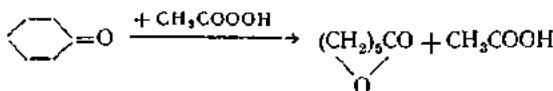
Артемьев А. А., Вендельштейн Е. Г. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1966, № 11, с. 612.

Бабкин Б. А., Вендельштейн Е. Г., Генкина Е. В. Хим. волокна, 1961, № 4, с. 3.

Получение капролактама по методу фирмы Union Carbide

Фирма Union Carbide разработала способ получения капролактама из циклогексанона, минуя стадии окисмирования и последующей перегруппировки. Процесс базируется на окислении циклогексанона в капролактон и последующем аминировании его аммиаком при повышенных температуре и давлении.

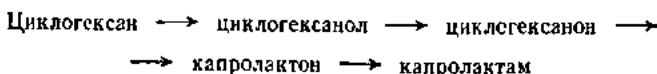
Окисление циклогексанона в капролактон производят надуксусной кислотой при 30—40 °С:



Полученный капролактон аминируют на второй стадии аммиаком при 170—220 °С, давление 1—3,5 МПа в присутствии никель-рениевого катализатора или палладия на угле.



На основе циклогексана этот процесс осуществляется по следующей схеме (без образования сульфата аммония):



Процесс реализован в промышленности в 1966 г. на установке мощностью 25 тыс. т/год в г. Тафта (Калифорния, США).

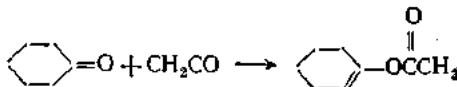
Роговин В. А. Основы химии и технология химических волокон. Т. 2. М., «Химия», 1974. 21 с.
Hydrocarb. Process., 1970, v. 49, № 11, p. 137.

Получение капролактама по методу фирмы Techni-Chem

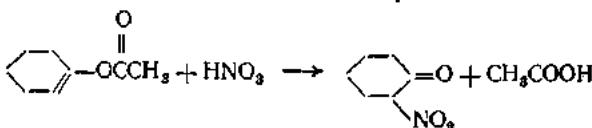
В последнее время фирмой Techni-Chem (Бельгия) разработан способ получения капролактама на основе циклогексанона, который, по сообщению фирмы, имеет преимущества перед другими аналогичными процессами в том, что он практически не дает побочных продуктов.

Процесс получения капролактама включает пять стадий.

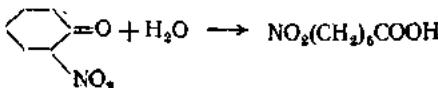
1. Ацилирование циклогексанона кетеном с получением циклогексенилацетата:



2. Нитрование циклогексенилацетата до нитроциклогексанона



3. Гидролитическое расщепление нитроциклогексанона в ϵ -нитрокапроновую кислоту:



4. Гидрирование нитрокапроновой кислоты до ε-аминокапроновой кислоты:



5. Термическая циклизация аминокапроновой кислоты в капролактам:



Выход капролактама выше 92%. Уксусная кислота, получаемая в качестве побочного продукта, направляется в рецикл для производства кетена.

Процесс эксплуатируется на пилотной установке.

* *

Анализ литературных данных показывает, что в последние годы основным сырьем для синтеза капролактама является циклогексан, перерабатываемый по окислительной схеме. Ниже представлены данные по удельному весу основных методов производства капролактама (в %) в капиталистических и развивающихся странах, подтверждающие этот вывод:

	1974 г.
На основе:	
фенола	7,6
циклогексана	87,4
в том числе окисленном	70,6
толуола	5,0
Фотохимическое нитрозирование	16,8

В 1976 г. общая мощность по производству капролактама в указанных выше странах составила 1,89 млн. т.

Представляют интерес сравнительные данные по себестоимости капролактама, получаемого различными методами. По данным ГИАПа, себестоимость капролактама на установке мощностью 40 тыс. т/год составляет 656,6 доллара за 1 т по усовершенствованной окислительной схеме фирмы DSM, 663,2 доллара — по фотохимической схеме, 690,1 доллара — по толуольной схеме, 751,5 доллара — по фенольной схеме. Приведенные данные свидетельствуют о том, что наиболее экономично производство капролактама способами, базирующимися на использовании циклогексана.

Hydrocarb. Process., 1971, v. 50, № 11, p. 141; 1970, v. 43, № 11, p. 137.

9.11. Производство α-пирролидона, N-винилпирролидона и N-метилпирролидона

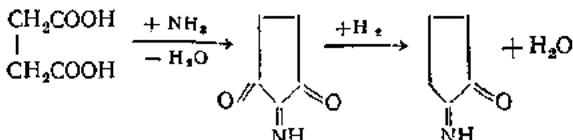
α-Пирролидон (бутиrolактам) является ценным мономером, используемым в промышленности для производства полiamидного волокна найлон-4, обладающего повышенной гидрофильностью, для получения фармацевтических препаратов (аминалона и др.), N-винилпирролидона. Последний, в свою очередь, применяется в качестве исходного сырья для синтезов высокоэффективных присадок к смазочным маслам, водорасторвимых лаков и красок, кремов и лосьонов, поливинилпирролидона, используемого в медицинской промышленности для производства заменителя плазмы крови и других фармацевтических препаратов.

N-Метилпирролидон находит применение в промышленности в качестве высокоэффективного растворителя в производстве термостойких полимерных материалов, а также в процессах выделения ароматических, ацетиленовых и диеновых углеводородов из их смесей с парафиновыми углеводородами методами экстракции, абсорбции и экстрактивной ректификации.

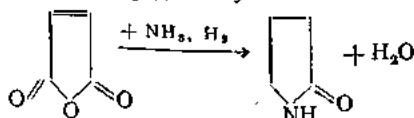
Способы получения α -пирролидона

α -Пирролидон может быть синтезирован несколькими методами:

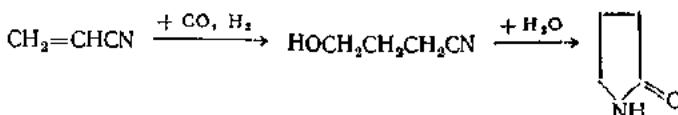
1) из амиака и янтарной кислоты, получаемой окислением углеводородных фракций, через сукцинимид; гидрирование имида осуществляется при температуре 240 °C, давлении 27 МПа в присутствии никелевого или кобальтового катализаторов



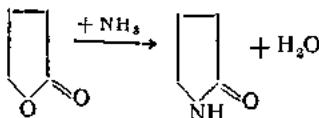
2) гидроаммонолизом маленинового ангидрида, получаемого окислением бензола, бутиленов или пиперидена; гидроаммонолиз идет при 250 °C и 10 МПа с использованием катализатора родий на угле



3) из акрилопитрила, окси углерода и водорода через нитрил γ -оксинаксильной кислоты; I стадия этого процесса протекает при 200 °C, 21 МПа в присутствии катализатора карбонила кобальта, II стадия — при 250—300 °C и давлении до 4 МПа



4) аммонолизом γ -бутиrolактона, получаемого (по Реппе) на основе ацетилена и формальдегида или гидрированием маленинового ангидрида



Первые три метода синтеза α -пирролидона находятся в стадии отработки на опытных установках. Наиболее распространенным способом промышленного получения α -пирролидона является способ Реппе, базирующийся на использовании в качестве исходного сырья ацетилена и формальдегида. В последние годы разработан и реализован в промышленности метод получения α -пирролидона через γ -бутиrolактон, получаемый гидрированием маленинового ангидрида.

Получение α -пирролидона из ацетилена и формальдегида по методу Реппе

Способ получения α -пирролидона на основе ацетилена и формальдегида реализован на заводах фирм BASF (ФРГ) и GAF (США) и на ряде предприятий СССР. Процесс состоит из четырех стадий:

1. Синтез 1,4-бутандиола из формальдегида и ацетилена:



Указанную реакцию осуществляют, пропуская ацетилен и 30%-ный водный раствор формальдегида через реактор колонного типа, при температуре около 100 °C и давлении 0,5—0,7 МПа. В качестве катализатора используют ацетиленид меди.

Реакция экзотермична: $\Delta H \approx 100$ кДж/моль.

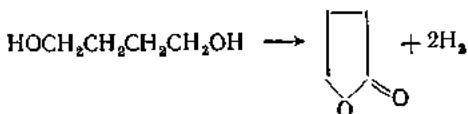
2. Гидрирование 1,4-бутандиола до 1,4-бутандиола:



Процесс гидрирования проводят в реакторе колонного типа при давлении от 20 до 30 МПа, температуре 30—150 °С в присутствии никелевых катализаторов.

Реакция экзотермична: $\Delta H = 250$ кДж/моль.

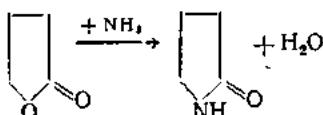
3. Синтез γ -бутиrolактона дегидрированием 1,4-бутандиола:



Дегидрирование бутандиола до γ -бутиrolактона осуществляют в паровой фазе в трубчатых реакторах, заполненных медным катализатором, при температуре 250 °С и давлении, близком к атмосферному.

Выход γ -бутиrolактона 90—95% от теоретического. В качестве побочного продукта в данном процессе в небольших количествах образуется тетрагидрофуран.

4. Получение α -пирролидона аммонолизом γ -бутиrolактона:

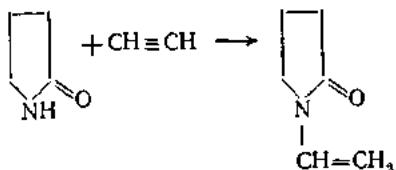


Процесс синтеза α -пирролидона взаимодействием бутиrolактона и безводного амиака осуществляется непрерывным или периодическим способом при температуре 230—250 °С и повышенном давлении (до 6 МПа) без применения специальных катализаторов. Выход α -пирролидона достигает 95% от теоретического.

Некоторые исследователи предлагают использовать для данного процесса различные дегидратирующие катализаторы — активную окись алюминия, фосфат бора, борную кислоту и др.

Получение *N*-винилпирролидона

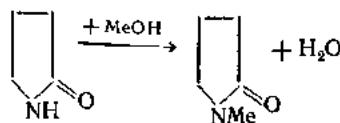
Среди многочисленных методов получения *N*-винилпирролидона пока только один способ — прямое винилирование α -пирролидона ацетиленом — реализован в промышленности. Этот метод, впервые разработанный Реппе в 1939 г., используется в настоящее время рядом фирм — BASF (ФРГ), GAF (США) — для промышленного производства вышеуказанного мономера:



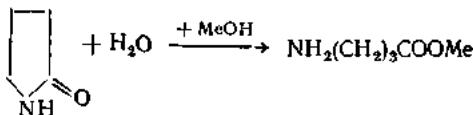
Процесс винилирования α -пирролидона проводится при температуре 100—170 °С, давлении 1,5—2,5 МПа в присутствии катализатора основного характера. В соответствии с патентными данными, в качестве катализаторов можно использовать окиси и гидроокиси щелочных металлов, алкоголяты, соли лактамов, имидов, амидов.

Для уменьшения взрывоопасности процесса винилирование α -пирролидона производят ацетиленом, разбавленным азотом (50—60% ацетилена).

Процесс должен проводиться в абсолютно безводной среде. В результате исследований, проведенных в СССР и других странах, было установлено, что лучшими катализаторами для данной реакции являются калиевые или натриевые соли α -пирролидона. Указанные соли образуются при взаимодействии α -пирролидона с гидроокисями щелочных металлов по следующему уравнению:



Выделяющаяся при этом вода в условиях реакции винилирования может разрушать катализатор и гидролизовать α -пирролидон с образованием соответствующей соли аминомасляной кислоты;



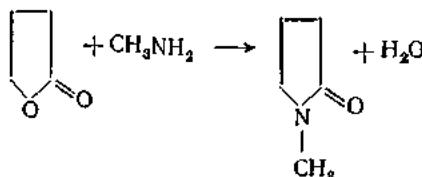
Чтобы избежать вышеуказанных нежелательных реакций, процесс приготовления катализатора винилирования из гидроокиси металла (КОН, NaОН и др.) и α -пирролидона осуществляют при относительно низкой температуре (50 °С) и с постоянной отгонкой воды из реакционной массы на вакуумных колоннах. Используя такие катализаторы, на промышленных установках получают товарный *N*-винилпирролидон с выходом 70% от теоретического.

Советскими исследователями разработан способ винилирования пирролидона ацетиленом при давлении, близком к атмосферному, температуре 170 °С в присутствии катализатора калийпирролидона. Осуществление процесса винилирования при атмосферном давлении позволило резко уменьшить взрывоопасность процесса.

Получение *N*-метилпирролидона

N-Метилпирролидон производится в промышленном масштабе в ФРГ (фирма BASF), США (GAF и др.), СССР и некоторых других государствах.

Указанный растворитель получают термической конденсацией бутиrolактона с безводным метиламином:

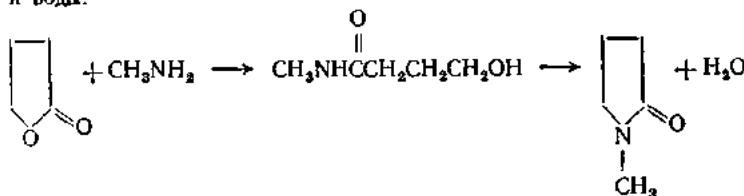


Процесс синтеза *N*-метилпирролидона осуществляют непрерывным методом в реакторах колонного или трубчатого типа при температуре 240—270 °С, давлении от 4 до 7 МПа и мольном соотношении бутиrolактона/метиламин, равном 1 : 1,1—1,5. При этих условиях достигается практически полное превращение бутиrolактона в *N*-метилпирролидон.

Для ускорения реакции конденсации в отдельных работах рекомендуют использовать дегидратирующие катализаторы.

Реакция синтеза *N*-метилпирролидона протекает по следующему механизму — в момент контактирования бутиrolактона и метиламина образуется *N*-метиламид γ -оксимасляной кислоты, который затем при повышенной температуре

подвергается внутримолекулярной конденсации с образованием *N*-метилпирролидона и воды:



Евграшин В. М., Ноффе И. И., Якушкин М. И. Химия гетероциклич. соед., 1970, № 5, с. 616—618.
Пат. США 3812149, 1974; РЖХим, 1975, 5Н165П. Пат. США 3546269, 1971; РЖХим, 1971, 17Н14П.
Яп. пат. 23294, 1972; РЖХим, 1973, 14Н89П. Яп. пат. 9460, 1971; РЖХим, 1971, 20Н125П.
Сидельковская Ф. И. Химия *N*-винилпирролидона и его полимеров. М., «Химия», 1970. 150 с.

10. КОНДЕНСАЦИОННЫЕ И ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

10.1. Получение олигомеров непредельных углеводородов

Общая характеристика реакций олигомеризации

Под олигомеризацией олефинов (алкенов) понимают обычно вырожденную (ограниченную) полимеризацию их с получением сравнительно низкомолекулярных жидкых продуктов. Реакции димеризации, содимеризации и тримеризации олефинов являются частными случаями олигомеризации.

Среди олигомеров различают линейные и разветвленные олефины, имеющие двойную связь в α -положении (в положении 1-) или в других местах цепи.

Из линейных олигомеров типа α -олефинов (1-алкенов) низкомолекулярные (C_4-C_6) применяются в основном в качестве мономеров, олигомеры C_8-C_{10} — для синтеза спиртов и кислот, олигомеры $C_{12}-C_{18}$ — для получения поверхностно-активных веществ. α -Олефины $C_{10}-C_{20}$ применяются также для получения присадок смазочным маслам, эпоксидных полимеров, растворителей и других ценных продуктов. Линейные олигомеры с двойной связью в α -положении обладают высокой реакционной способностью. Они вступают в реакции эпоксидирования, алкилирования, сульфидирования, гидроформилирования и ряд других.

Большой интерес представляют разветвленные олигомеры с двойной связью в α -положении. Такие олефины с C_6 служат исходным сырьем для получения изопрена.

Димеры пропилена, содимеры этилена с бутенами, полученные на кислотных и основных катализаторах, используются для получения изопрена, термостойких полимеров и сополимеров, изогексиловых и изогептиловых спиртов, метилизобутилкетона и других продуктов.

Так, димеризация пропилена в присутствии щелочнометаллического катализатора на носителе производят 4-метил-1-пентен, гомополимер которого представляет собой самый легкий (плотность 830 кг/м³) и самый прозрачный (светопропицаемость выше 90%) полиолефин (полнаплен). Он обладает сравнительно высокой термостойкостью ($T_{pl} \approx 240$ °C) в сочетании с низкой теплопроводностью и высокими диэлектрическими свойствами. Содимеризация этилена с бутенами на тех же катализаторах дает 3-метил-1-пентен, гомополимер которого имеет еще более высокую температуру плавления (около 360 °C).

Тримеры пропена (нонены) находят применение в качестве сырья для оксогидрирования изоалкеновых спиртов, фталевые эфиры которых являются пластикаторами пластмасс. Кроме того, ноны и октены (димеры бутенов) широко используются при алкилировании фенола в производстве ПАВ бытового назначения и для повышения нефтеотдачи пластов, в качестве присадок к смазочным маслам.

Тетramerы пропилена (додецины) служат сырьем для производства пока еще довольно распространенного синтетического моющего вещества — додецилбензосульфофона натрия и тридецилмеркаптана — модификатора каучука. При сульфидировании тетрамера пропилена получают присадки к смазочным маслам.

В производстве ПАВ и в некоторых других отраслях тетрамеры пропилена постепенно вытесняются продуктами олигомеризации этилена — линейными α -олефинами, которые обеспечивают получение более высококачественных, а главное — бпоразлагаемых веществ.

Интерес вызывают также процессы олигомеризации, соолигомеризации и циклоолигомеризации диенов, которые позволяют производить сырье для эластомеров, в частности этилен-пропилен-диеновых и бутадиен-изопреноевых каучуков.

Реакции олигомеризации олефинов протекают с уменьшением числа молей и положительным тепловым эффектом, поэтому образованию олигомеров благоприятствуют повышенное давление и низкие температуры.

Таблица 10.1
Содержание димеров в равновесных газовых смесях при атмосферном давлении, % (мол.)

Реакция	Температура, К			
	300	400	500	600
$2 C_2H_4 \rightleftharpoons 1-C_4H_8$	Около 100	Около 100	99	92,2
$2 C_3H_6 \rightleftharpoons 1-C_6H_{12}$	» 100	97,7	69	19
$2 1-C_4H_8 \rightleftharpoons 1-C_8H_{16}$	» 100	97,5	73	22
$2 1-C_5H_{10} \rightleftharpoons 1-C_{10}H_{20}$	» 100	97,2	47,2	10
$1-C_nH_{2n} \rightleftharpoons 1-C_{2n}H_{4n}$	» 100	97,0	47	10,2

Сведения по термодинамике реакций олигомеризации олефинов в литературе весьма ограничены. В основном они относятся к равновесию в реакциях димеризации олефинов с образованием α -олефинов. Данные о содержании димеров в равновесных газовых смесях в интервале температур 300—600 К приведены в табл. 10.1. Как видно из этой таблицы, при температурах до 500 К равновесные смеси содержат в основном более 50% димеров. При содимеризации олефинов выход олигомеров при тех же условиях еще выше. Так, для реакции содимеризации этилена с пропиленом в 1-пентен при температурах 300—600 К и атмосферном давлении расчетным путем получены следующие данные:

Температура, К	300	400	500	600
Содержание содимера в смеси, % (мол.)	100	99,5	96,0	50,0

В табл. 10.2 приведено содержание некоторых разветвленных α -олефинов, получающихся при димеризации и содимеризации низших олефинов.

Таблица 10.2
Содержание содимеров в равновесных газовых смесях при атмосферном давлении, % (мол.)

Реакция	Температура, К			
	300	400	500	600
$C_2H_4 + C_3H_6 \rightleftharpoons 3-M-1-B^*$	Около 100	99,5	91,5	53,7
$C_2H_4 + 1-C_4H_8 \rightleftharpoons 3-M-1-P^{**}$	» 100	Около 100	99,0	50,0
$2C_3H_6 \rightleftharpoons 4-M-1-P$	» 100	96,0	52,0	8,0

* МБ = метилбутен.

** МП = метилпентен.

В табл. 10.3 приводятся данные о средних теплотах димеризации и содимеризации олефинов для состояния идеального газа в интервале температур 300—600 К.

Таблица 19.3

Средние теплоты димеризации и содимеризации ($-\Delta H_D$) некоторых олефинов для состояния идеального газа

Реакция	$-\Delta H_p^{\circ}$ кДж/моль олигомера	Реакция	$-\Delta H_p^{\circ}$ кДж/моль олигомера
$2C_2H_4 \rightleftharpoons 1-C_4H_8$	105	$C_2H_4 + C_3H_6 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 3-M-1-B^{**}$	100
$2C_3H_6 \rightleftharpoons 1-C_6H_{12}^*$	82	$C_2H_4 + C_4H_6 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 3-M-1-\Pi^*$	95
$2C_2H_6 \rightleftharpoons 4-M-1-\Pi^*$	85	$2C_4H_8 \rightleftharpoons 1-C_6H_{16}$	82
$C_2H_4 + C_3H_6 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 1-C_6H_{10}$	93	$2C_5H_{10} \rightleftharpoons 1-C_{10}H_{20}$	81

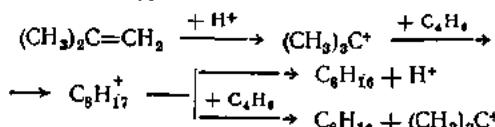
* МП — метилпентен.

** МБ — метилбутен.

Из всех приведенных данных следует, что равновесный выход олигомеров достаточно высок при низких температурах и атмосферном давлении. Повышение температуры при олигомеризации на практике объясняется тем, что используемые катализаторы в основном неактивны при низких температурах. Повышение давления также вызывается не столько соображениями термодинамики, сколько кинетики, т. е. необходимостью проведения олигомеризации с высокими скоростями.

В качестве катализаторов олигомеризации применяются:
 кислоты — серная, фосфорная, фтористоводородная;
 галогениды — хлористый алюминий, фтористый бор, хлористый цинк;
 алюмоцианикаты и другие силикатные катализаторы;
 фосфорная кислота на носителе (кизельгуре, угле, кварце) и пироfosфат меди;
 триалкилалюминий;
 комплексы переходных металлов с алюмоорганическими соединениями;
 дисперсии щелочных металлов в различных растворителях;
 щелочнометаллические катализаторы на носителях.

Механизм действия кислотных катализаторов связан с образованием карбактионов, которые инициируют реакцию. Галогениды и алюмоциликаты также обладают кислотными свойствами. Схема превращений в присутствии протонных кислот может быть описана уравнением:



При олигомеризации олефинов в присутствии кислотных катализаторов происходят две побочные реакции — гидро- и гетероолигомеризация.

При гидроолигомеризации («связанной» полимеризации) образуется значительное количество парафинов (алканов), нафтенов (циклоалканов), ароматических углеводородов и небольшое количество полиненов.

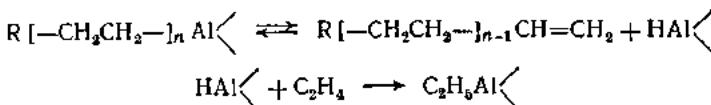
При гетероолигомеризации конечными продуктами являются лишь непредельные углеводороды. Однако последние содержат углеводороды с числом углеродных атомов, не только кратным, но и некратным числу углеродных атомов исходного мономера. Это явление обусловлено деполимеризацией образовавшихся олигомеров. Осколки молекул, получающихся при этой реакции, вновь вступают в реакцию с находящимися в избытке мономером. Гетероолигомеризация протекает легко уже при 150 °C.

Значительно большей избирательностью обладают металлогорганические катализаторы олигомеризации. Некоторые из них готовятся отдельно (например,

триалкилалюминий), другие образуются под действием субстрата (например, комплексы переходных металлов и щелочнometаллические катализаторы).

В настоящее время существуют две группы процессов получения высших α -олефинов из этилена на алюмоорганических катализаторах. В первой группе процессов, более традиционных, используется реакция олигомеризации этилена под влиянием триэтилалюминия. Во второй группе процессов, разработанных в последние годы, используются комплексные катализаторы на основе переходных металлов: никеля, кобальта, титана, ванадия, хрома, вольфрама, циркония.

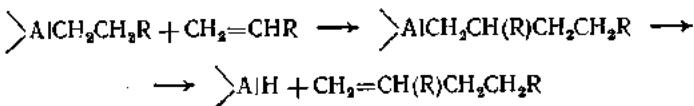
В основу процессов первой группы положена реакция присоединения этилена по связи Al—C (открытая Циглером), осуществляющаяся обычно при температурах выше 90 °C в присутствии триэтилалюминия. В результате многократного повторения этого акта происходит увеличение длины алкильных радикалов — реакция «роста», или «достройки». Затем происходит вытеснение высшего олефина из алкила с образованием гидрида производного алюминия, вновь превращающегося в этилалюминиевый активный центр после присоединения молекулы этилена:



Продукт взаимодействия этилена с триэтилалюминием в указанных условиях практически полностью состоит из «высших алюминийалкилов» — триалкилалюминия, содержащего высшие алкилы.

Реакция отщепления олефина от растущего высшего алюминийалкила имеет большую энергию активации, чем реакция роста. Поэтому повышение температуры взаимодействия этилена с триэтилалюминием, наряду с увеличением общей скорости процесса, приводит к замедленному развитию реакции вытеснения, и продукты синтеза содержат наряду с высшими алюминийалкилами значительные количества высших α -олефинов. При 200 °C за время олигомеризации каждый атом алюминия участвует в большом количестве циклов рост—вытеснение и процесс олигомеризации становится истинно катализитическим.

Реакции роста—вытеснения, приводящие к образованию линейных α -олефинов, осложнены протекающей в условиях повышенной температуры реакции внедрения α -олефинов в активную связь Al—C, сопровождающейся вытеснением из растущего алкила α -олефина винилиденового типа:



Молекуллярномассовое распределение α -олефинов, получаемых в процессе олигомеризации, при повышенных температурах, подчиняется уравнению:

$$X(p) = \frac{\beta}{(1+\beta)^p}$$

где $X(p)$ — мольная доля олефина со степенью полимеризации p ; β — отношение скоростей реакций вытеснения и роста.

Средняя степень полимеризации для продукта высокотемпературной олигомеризации равна $\bar{p} = \frac{1+2\beta}{\beta}$.

Скорость процесса, распределение олефинов в продукте по числу атомов углерода и их изомерный состав определяются температурой, давлением и степенью превращения. Повышение температуры приводит к увеличению значения β и уменьшению средней степени полимеризации. При этом резко возрастает доля олефинов C_4-C_6 за счет уменьшения содержания олефинов C_{20+} , при значительно более слабом изменении концентрации фракции $C_{12}-C_{16}$. При температуре 190–200 °C наблюдается максимальное образование олефинов $C_{12}-C_{14}$, причем продукт имеет следующий состав: 26% (масс.) C_4-C_6 , 22% C_8-C_{10} , 35% $C_{12}-C_{20}$, 17% C_{22+} .

Уменьшение давления (концентрации этилена в жидкой фазе) приводит к снижению скорости процесса олигомеризации и, в определенных пределах, средней степени полимеризации. Обычно процесс высокотемпературной олигомеризации осуществляют при 190—200 °C под давлением 15—28 МПа. Степень превращения этилена также влияет на качество продукта. При заданных прочих условиях она определяется концентрацию высших олефинов в жидкой фазе и количество разветвленных продуктов. Для предотвращения образования разветвленных олефинов степень превращения этилена ограничивают 60—75%.

Комплексные металлогорганические катализаторы, используемые для синтеза высших α -олефинов из этилена, в основном, представляют собой комбинацию переходных металлов (в частности, Ti, Zr, Ni) и алюминийорганических соединений и в ряде случаев содержат различные добавки. Наиболее распространенными являются каталитические системы на основе титансодержащих соединений. Эти системы получают взаимодействием четыреххлористого титана с алкилалюминиями.

Основой каталитической системы олигомеризации является растворимая комбинация $TiCl_4$ с $C_2H_5AlCl_2$. Реакция олигомеризации этилена в α -олефины $C_6—C_{20}$ в присутствии титансодержащих систем протекает в среде ароматических углеводородов, хлоруглеводородов и пр. Проведение процесса в среде неполярного растворителя приводят к образованию более высокомолекулярных продуктов — восков и полиэтилена. При использовании каталитических систем на основе солей титана необходимо проводить олигомеризацию в области относительно низких температур ($-20 \pm +20$ °C). Повышение температуры сопровождается увеличением средней молекулярной массы получаемого продукта.

Изомерный состав продукта олигомеризации этилена в присутствии системы $TiCl_4—C_2H_5AlCl_2$ определяется температурой, давлением и степенью превращения этилена. При проведении процесса под давлением 0,3—0,5 МПа в вышеуказанном температурном интервале полученный продукт содержит до 30% изомерных олефинов, при давлении больше 1 МПа содержание линейных α -олефинов в продукте составляет 98—100%. Степень превращения этилена следует выбирать таким образом, чтобы при данной температуре и давлении мольное отношение этилена к продукту в жидкой фазе превышало 0,8. Тогда соотношение скоростей реакций роста за счет присоединения этилена и продуктовых олефинов благоприятствует образованию α -олефинов с малой разветвленностью цепи.

Производительность двухкомпонентных каталитических систем на основе соединений титана сравнительно невысока и составляет 100—500 кг олефинов на 1 кг $TiCl_4$ в час. Селективность процесса по олефинам $C_6—C_{20}$ составляет 50—60%.

В присутствии кислот Льюиса ($AlCl_3$, $SnCl_4$, $C_4H_9SnCl_3$, $FeCl_3$ и др.) существенно увеличивается активность катализаторов и их стабильность. Это позволяет работать при более высокой температуре (до 75 °C) без ухудшения качества получаемых α -олефинов и образования высокомолекулярного полиэтилена.

Селективное получение индивидуальных разветвленных α -олефинов может быть достигнуто при димеризации и содимеризации низкомолекулярных алкенов в присутствии щелочнометаллических катализаторов на носителях. В отличие от алюмоорганических систем эти катализаторы позволяют вовлечь в реакцию более устойчивые термодинамически β -олефины (2-алкены), которые преобладают в продуктах нефтепереработки.

Указанные реакции могут быть осуществлены в трех технологических модификациях:

жидкофазные процессы на катализаторах, представляющих собой дисперсии калия, рубидия или цезия или их химических соединений в углеводородных средах;

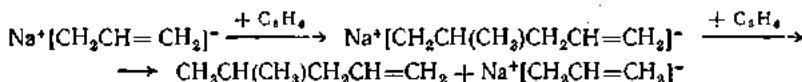
газофазные процессы на катализаторах, содержащих калий или более тяжелые щелочные металлы на неорганических носителях типа Al_2O_3 , MgO , $MgSiO_3$, а также на носителях — чистых металлах: Al, Mg, Cu, Ag и др.;

газофазные процессы на катализаторах — натрий или литий на неорганических солях щелочных металлов.

Практически реализовано третье направление.

В настоящее время при трактовке механизмов всех реакций олигомеризацииmonoолефинов в присутствии щелочнометаллических катализаторов

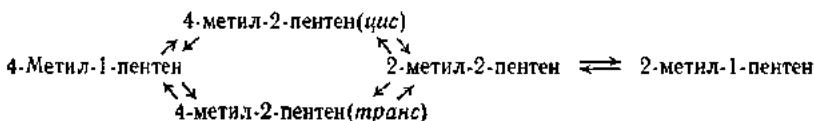
предполагается промежуточное образование карбанионов. В случае димеризации пропилена механизм реакции можно описать следующим образом:



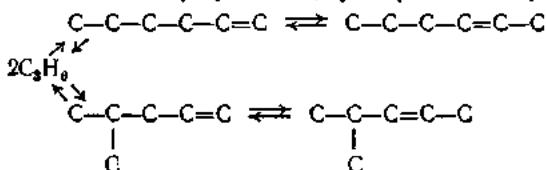
Состав продуктов реакции с участием различных щелочнометаллических катализаторов на носителях незначительно меняется при переходе от одного щелочного металла к другому. Решающее влияние имеют природа и поверхностные свойства носителя. Так, натрий, литий и калий на карбонате калия (поташе) димеризуют пропилен преимущественно в 4-метил-1-пентен, на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — в 4-метил-2-пентен (*цик* и *транс*), на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — в 2-метил-2-пентен. Удельная поверхность носителей различна (от 0,15 м²/г у K_2CO_3 до 250 м²/г у $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), однако эта величина не является, по-видимому, единственным критерием пригодности носителя для направленного синтеза данного метилпентена. Если натрий на носителях с незначительной удельной поверхностью (колотая керамика, пемза и фаянс) неактивен, то на карбонате калия, имеющем малую удельную поверхность, он высокоактивен в реакции димеризации пропилена в 4-метил-1-пентен. Модификация носителя (K_2CO_3) добавками переходных металлов оказывает значительное влияние на скорость реакции, но не вызывает существенного изменения в распределении продуктов реакции; селективность реакции по 4-метил-1-пентену составляет около 85%.

Основным свойством, определяющим направление реакции, является кислотность носителя. При переходе к щелочному металлу на кислотном носителе ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) картина протекания процесса меняется — вместо 4-метил-1-пентена и 1-гексена образуются в основном их изомеры по положению кратной связи.

Экспериментальные данные свидетельствуют о последовательно-параллельной схеме изомерных превращений:



Димеризация пропилена на щелочном катализаторе с бескислотным носителем натрий на поташе отличается высоким выходом 4-метил-1-пентена и длительной непрерывной работой катализатора (800—1500 ч). Продукты этой реакции состоят в основном из 4-метил-1-пентена, 1-гексена и их изомеров по положению двойной связи. Суммарное содержание гексенов не зависит от температуры, причем метилпентены и гексены образуются по двум параллельным реакциям:

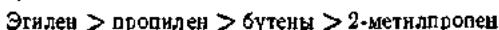


Разработаны методы получения индивидуальных мономеров α -олефинов, таких как 3-метил-1-пентен, 3-этил-1-пентен и т. д., в присутствии щелочнометаллических катализаторов на носителях.

Большинство реакций димеризации и содимеризации низших олефинов на щелочных катализаторах протекает с заметной скоростью при температурах 80—150 °C и давлениях 8—10 МПа.

Реакции содимеризации этилена с другими олефинами протекают со значительно большими скоростями, чем димеризация олефинов. Этилен сам практически не образует анионов, но является активным акцептором карбанионов.

По относительной легкости присоединения анионов к различным олефинам можно составить ряд:



В реакции этилена с 2-метилпропеном (изобутиленом) основным продуктом является 2-метил-1-пентен, содержание которого в гексеновой фракции может доходить до 86% (мол.). 1-Бутен и 2-бутен с этиленом дают один и тот же продукт — 3-метил-1-пентен. При реакции пропилена с бутенами образуется ряд олефинов C_8 , C_7 и C_6 , среди которых 75% (масс.) гексенов, состоящих из 58,6% (масс.) 4-метил-1-пентена, 11,6% (масс.) 4-метил-2-пентенов и 24,6% (масс.) пентенов (с преобладанием 3,4-диметил-1-пентена).

Технология процессов олигомеризации на кислотных катализаторах

В Советском Союзе и за рубежом распространены процессы олигомеризации на фосфоркислотных катализаторах низкомолекулярных фракций продуктов нефтепереработки, содержащих 20—50%monoалефинов. Как катализатор чаще всего используется фосфорная кислота на кieselгелье (твёрдая фосфорная кислота).

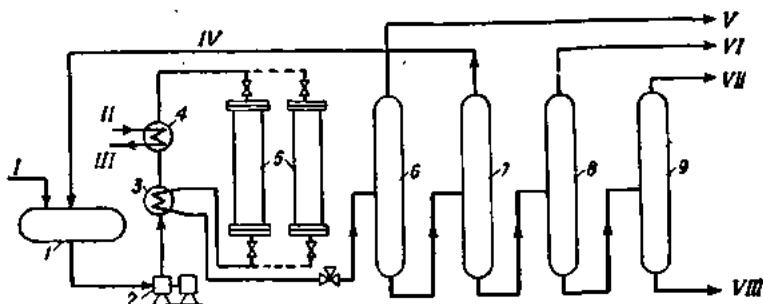


Рис. 10.1. Схема процесса олигомеризации пропан-пропиленовой фракции на катализаторе фосфорная кислота на кизельгуре;

1 — емкость для сырья; 2 — насос высокого давления; 3 — теплообменник; 4 — паровой подогреватель сырья; 5 — реакторы; 6 — дегидрататор; 7 — колонна выделения димеров; 8 — колонна выделения тримеров; 9 — колонна выделения тетрамеров про-цессорного масла.

I — пропан-пропиленовая фракция; *II* — пар (3 МПа); *III* — конденсат; *IV* — димеры пропиленов; *V* — отработанная пропан-пропиленовая фракция; *VI* — тримеры пропиленов; *VII* — тетрамеры пропиленов; *VIII* — фракция с температурой кипения выше 260 °С.

Процесс этот был разработан американской фирмой UOP в 1965 г. Подвергнутые гидрогенизации олигомеры низших олефинов использовались в качестве важнейших компонентов авиационного топлива. В настоящее время получаемые на этом катализаторе продукты олигомеризации широко применяются в производстве алкилфенольных присадок к маслам и ПАВ. В этом процессе могут быть использованы низкоконцентрированные, широкие по изомерному составу олеиновые фракции. Процесс проводится при температуре 190—230 °C, под давлением 1,7—8 МПа, с объемной скоростью 0,8—10 м³/(м³ кат·ч) и степенью превращения олефинов 80—92%. В этих условиях съем продуктов с единицы объема катализатора достигает 1500—2000 кг/(м³·ч). Реакции осуществляются в кожухотрубчатых аппаратах, реакторах башенного типа с послойным расположением катализатора, в аппаратах типа «труба в трубе».

В кожухотрубчатых реакторах катализатор помещается в трубы диаметром 40—50 мм, а съем теплоты реакции проводится кипящей в межтрубном пространстве водой. В реакторах башенного типа катализатор находится в специальных корзинах, располагающихся одна над другой. Температуры реакционных газов на входах в слои катализатора поддерживаются одинаковыми (около 180 °С) путем впрыска части жидкого сырья или рециркулирующего парафина между корзинами. Аппараты типа «труба в трубе» имеют катализаторную трубу диаметром до 150 мм, а каждый реактор («свеча») помещается в отдельную рубашку с кипящей водой. Десять—двенадцать «свечей» обединяются параллельно в одну

реакционную систему, имеющую общий сырьевой поток, и одну систему теплосъема. В зависимости от применяемого сырья и путей использования продуктов установки комплектуют блоком ректификации, в котором предусматривается 1—4 колонны.

На рис. 10.1 приведена технологическая схема распространенной установки олигомеризации пропан-пропиленовой фракции.

Предложенные фирмой Kellogg Co процессы олигомеризации на пирофосфате меди и фирмой California Research (США) — на фосфорной кислоте с кварцевым носителем по условиям проведения, составу сырья и продуктов реакции аналогичны процессу фирмы UOP. В Советском Союзе эти процессы не применяются из-за отсутствия производства указанных катализаторов.

Имеется информация о разработке процесса олигомеризации пропилена с жидкой фосфорной кислотой, однако нет данных о его широкой промышленной реализации. Другие кислотные катализаторы также не нашли промышленного применения.

За последние годы в технологию процесса внесены некоторые изменения, уменьшающие закоксовывание катализатора благодаря сокращению перепада температуры по высоте слоя и улучшенной очистке сырья от вредных примесей. Предложено разбавлять катализатор инертным силикагелевым носителем или фосфорнокислотным катализатором прямой гидратации этилена с целью удлинения срока службы катализатора и облегчения его выгрузки. Подобран оптимальный режим ввода воды в катализатор для предотвращения его дегидратации. Созданы установки сравнительно большой мощности, в которых используется рециркуляция сырья и части продуктов реакции и обеспечивают производство тримеров и тетрамеров пропилена, димеров бутенов или кумола (алкилированием бензола пропиленом на том же фосфорнокислотном катализаторе).

Технология процессов олигомеризации на металлогорганических катализаторах

Существуют два технологических варианта осуществления синтеза высших α -олефинов олигомеризацией этилена на алюмоорганическом катализаторе. Первый вариант основан на двухстадийной схеме, включающей проведение реакции роста с получением высших алюминийалкилов и затем реакции вытеснения высших олефинов из алюминийалкилов. Выход высших α -олефинов за проход при работе по такой схеме составляет около 3 молей на моль $(C_2H_5)_3Al$. Во втором варианте (процесс AlEn) олигомеризацию осуществляют при более высокой температуре, получая в одну стадию продукт, практически полностью состоящий из высших α -олефинов. В этом случае выход высших олефинов может достигать 250 молей на 1 моль $(C_2H_5)_2Al$.

По двухстадийной схеме триэтилаталюминий вводят в реактор роста, где в результате взаимодействия его с этиленом при температуре 100 °C и давлении 9 МПа образуются высшие алюминийалкилы. Последние поступают в следующий реактор, где происходит вытеснение высших олефинов с одновременной регенерацией катализатора. После отделения катализатора от продуктовых олефинов онозвращается на стадию роста, а олефины подвергаются фракционированию.

Состав смеси α -олефинов, получаемой в процессе AlEn, соответствует пусковскому распределению. Селективность процесса по α -олефинам $C_6—C_{20}$ составляет примерно 90%. Содержание линейных α -олефинов в продукте превышает 95%.

При олигомеризации этилена на стадии роста обычно используется трубчатый реактор. Это дает ряд преимуществ по сравнению с емкостными реакторами, в частности позволяет улучшить температурный контроль процесса, уменьшить число побочных реакций и улучшить качество продукта.

Наиболее сложны в процессе олигомеризации стадии вытеснения высших олефинов из алюминийалкилов, выделения и возврата катализатора. Вытеснение основано на реакции равновесного превращения алюминийалкила в гидрид и олефин и может быть осуществлено термическим или катализитическим способами. В качестве катализаторов используются металлический никель или его соедине-

ния. К недостаткам катализитического способа относят образование изомерных олефинов и трудности, возникающие далее на стадии регенерации катализатора. Термическое вытеснение проводят при 260—315 °С и малом времени контакта. Продуктом реакции, идущей в атмосфере этилена, наряду с высшими олефинами является триэтилалюминий. В случае осуществления реакции в присутствии избытка, например, 1-бутена катализатор регенерируется в виде трибутилалюминия.

Эффективный одностадийный процесс олигомеризации этилена разработала фирма Gulf Oil (США). Этилен и разбавленный раствор триэтилалюминия в инертном растворителе вводят в реактор олигомеризации, где при 200 °С и 20—28 МПа протекает синтез высших α -олефинов. После отделения непрореагированного этилена продукт, содержащий в основном высшие олефины и небольшое количество катализатора, поступает на дезактивацию и отмыку от катализатора. Затем смесь полученных олефинов поступает на ректификацию, где выделяются узкие фракции продуктов. Высокая эффективность катализатора в описываемом процессе позволяет исключить из схемы стадию его выделений и возврата. Применение трубчатых реакторов значительной длины и малого диаметра, помещенных в «башню» с кипящей водой, дает возможность подавить побочные реакции за счет ограничения обратного перемешивания и строгого контроля температурного режима — основного показателя, определяющего состав продукта.

Примером промышленного метода, позволяющего получать линейные α -олефины с узким молекулярномассовым распределением, является процесс «модифицированной» олигомеризации этилена фирмы Ethyl Corp. (рис. 10.2).

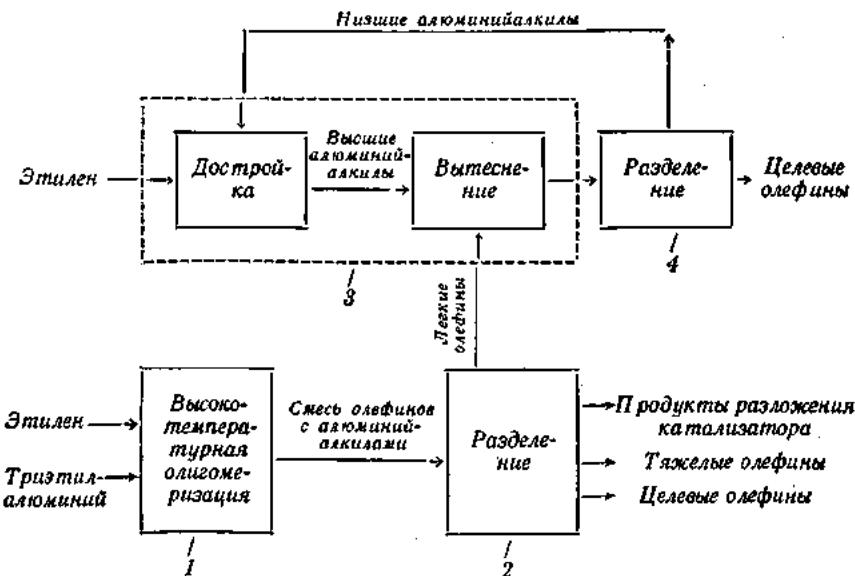


Рис. 10.2. Блок-схема процесса «модифицированной» олигомеризации.

В реакторе катализитической олигомеризации (1) в результате контакта этилена с $(C_2H_5)_3Al$ получают по методу фирмы Gulf Oil смесь высших α -олефинов с небольшим количеством триалкилалюминия. Эта смесь после разложения алюмоорганических соединений подвергается ректификации (2) с выделением трех олефиновых фракций (легкой, целевой и тяжелой) и продуктов разложения катализатора. Легкие олефины направляются в реактор (3) — в секцию вытеснения, где в результате взаимодействия с высшими алюминийалкилами, покидающими секцию «достройки» реактора, образуется смесь соответствующих низших алюминий-

алкилов (4) и целевых олефинов. Первые после 4 поступают в секцию «достройки», где путем присоединения этилена доращаиваются до алюминийалкилов с требуемым числом атомов углерода. У описанного процесса сложная схема и аппаратурное оформление; однако связанный с этим большой объем капиталовложений может быть компенсирован преимуществом сбыта олефинов с узким молекулярномассовым распределением.

О технологии производства 4-метил-1-пентена димеризацией пропилена на щелочнометаллических катализаторах имеется сравнительно немного информации. Фирма Chevron Research Corp. (США) разработала технологическую схему процесса димеризации пропилена в 4-метил-1-пентен на катализаторах, представляющих собой дисперсии щелочных металлов в углеводородной среде или на носителях — окислах металлов. На пилотной установке было проведено сравнение

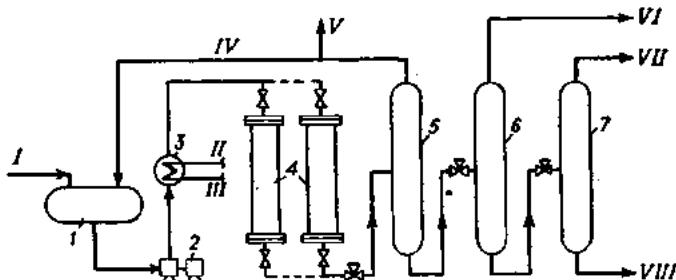


Рис. 10.3. Схема установки синтеза 4-метил-1-пентена:

I — емкость для сырья; 2 — насос; 3 — испаритель пропилена; 4 — реакторы; 5 — де-пропиленатор; 6 — колонна выделения легких продуктов реакции; 7 — колонна выделения 4-метил-1-пентена;

I — пропилен; II — пар; III — конденсат; IV — возвратный пропилен; V — сдувка пропана; VI — легкие продукты; VII — 4-метил-1-пентен; VIII — углеводороды $C_6 + C_7 + \dots$

различных катализаторов, запатентованных фирмой, но промышленного осуществления этот процесс не получил.

Фирма British Petroleum организовала производство 4-метил-1-пентена димеризацией пропилена на трегерном щелочнометаллическом катализаторе в 1967 г. на заводе в г. Грендмоуте. В 1974 г. японская фирма «Мицун Секю Кагаку» создала в Ивакуни установку синтеза этого мономера производительностью 3000 т/год по лицензии British Petroleum. Данные о технологии этого производства в литературе не приводятся.

В СССР также разработан процесс производства 4-метил-1-пентена. Он позволяет синтезировать и выделять целевые продукты необходимой чистоты путем четкой ректификации без применения экстракции или других специальных методов (рис. 10.3).

Разработан и реализован на опытно-промышленной установке Французского института нефти процесс Dimersol — димеризации пропилена и его содимеризации с бутенами с получением гексенов и гептенов, используемых в качестве моторного топлива и сырья в производстве высших спиртов (методом оккосинтеза). Процесс осуществляют при температурах 20—30 °С и невысоком давлении на катализаторе, содержащем растворимые комплексы никеля. В качестве сырья этого процесса можно использовать фракции C_3 и C_4 установок каталитического крекинга или пиролиза, в то время как в описанных выше процессах могут быть использованы олефины только полимеризационной чистоты. В этом процессе можно получить смесь изогексиленов с селективностью выше 85% (в отличие от фосфорнокислотной олигомеризации пропилена), но синтезировать индивидуальные α -олефины невозможно.

Паушкин Я. М. Каталитическая полимеризация олефинов и моторное топливо. М., Изд. АН СССР, 1955. 183 с.
Мучинский Д. А., Потоловский Л. А. Полимеризация пропилена. М., «Химия», 1964. 91 с.
Аншельс В. Р., Письман И. И. «Успехи химии», 1977, т. 7, с. 1183—1206.

10.2. Реакции конденсации соединений, содержащих карбонильную группу

Общие сведения о реакциях конденсации

Реакционная способность карбонильных соединений тем выше, чем больше степень поляризации группы CO — чем больше положительный заряд на ее атоме углерода. В этом случае электростатически облегчается взаимное сближение реагентов и, кроме того, уже в исходном веществе частично реализуется сдвиг электронов, необходимый для реакции. Поскольку алкильные группы оказывают положительный индуктивный эффект, т. е. они в какой-то степени нейтрализуют положительный заряд на карбонильном углероде, удлинение и разветвление алкильной группы ведут к снижению реакционной способности карбонильных соединений. Кетоны обладают значительно меньшей реакционной способностью вследствие индуктивного влияния двух алкильных групп.

В реакциях карбонильных соединений можно выделить следующие три группы атакующих реагентов.

Первую группу образуют истинные основания и основания Льюиса — соединения, которые сами по себе обладают свободной парой электронов (ROH, RSH, RNH₂ и др.).

Вторую группу составляют псевдокислоты — вещества, дающие основания только в результате отщепления протона в присутствии соответствующего акцептора (HC≡N, HC≡CH, HCR₂NO₂ и др.).

В третью группу входят такие соединения, которые могут передавать карбонильной группе отдельные атомы или группы атомов, например молекулы альдегидов или кетонов, отдающие α-водород в реакциях альдольного присоединения, металлогорганические соединения (RLi, RMgX), а также соединения, способные отдавать гидрид-ион (например, в реакции Канинцаро и реакции Тищенко); в литературе эти соединения известны как «крилооспавания».

Реакции карбонильных соединений могут катализироваться основными, кислотными и нейтральными катализаторами.

Основные катализаторы: NaOH, KOH, CsOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, Na₂O, MgO, CaO, BaO, NaNH₂, NaHg, CaH₂, CH₃COONa, CH₃ONa, C₂H₅ONa, C₆H₁₁ONa, K₂CO₃, NaCN, Na₂B₄O₇, (CH₃CH₂)₂NH, (CH₃CH₂)₃N, пиридин и др.

Кислотные катализаторы: (C₂H₅)_nN·HCl, MgI₂, (C₆H₅COO)₂Cu, CH₃COOH, C₆H₅COCl, H₃PO₄, H₂SO₄, SOCl₂, POCl₃, HNO₃, HCl, HBr и др.

Нейтральные катализаторы: Al₂O₃, (C₄H₉O)₂Al, MnO₂, HCONH₂, HCON(CH₃)₂, C₂H₅OMgCl, C₄H₉OBrg, (C₂H₅)₂Zn и др.

Практическое применение нашли преимущественно основные катализаторы. Все реакции конденсации по карбонильной группе экзотермичны.

Рыбаков В. А. и др. ЖПХ, 1971, № 6, с. 1347—1351; 1973, № 12, с. 2741—2744.

Arnaud R. Ind. chim. Belge, 1969, v. 34, № 5, p. 405—416.

Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М., «Мир», 1965. 575 с.

Синтез 2-этил-1-гексанола из масляного альдегида

Основное применение 2-этил-1-гексанол находит для получения сложных эфиров — высококачественных пластификаторов поливинилхлорида. Пластификаторы на основе 2-этил-1-гексанола плохо растворяются в воде, устойчивы при повышенных температурах, морозостойчивы и обладают цветостойкостью. 2-Этил-1-гексанол широко используется также для приготовления различных присадок к топливам и маслам, сложноэфирных смазок и эмульгаторов и как растворитель естественных и искусственных смол.

В промышленном масштабе 2-этил-1-гексанол производят следующими способами:

- 1) по методу Гербе из 1-бутанола;
- 2) альдольной конденсацией масляного альдегида с последующим гидрированием образующегося 2-этил-2-гексенала в 2-этил-1-гексанол;
- 3) совмещением стадий гидроформилирования и конденсации в одном реакционном устройстве (альдокс-процесс);

4) одностадийным синтезом в одном реакционном устройстве с использованием модифицированного катализатора.

Первый метод получения 2-этил-1-гексанола — пожалуй старый. Он основан на конденсации 1-бутианола в присутствии едкого натра и никеля на окиси хрома. Синтез осуществляется при атмосферном давлении и температуре 140—145 °С. Выход 2-этил-1-гексанола не превышает 70% от теоретического. Процесс Гербе сопряжен с большими энергетическими затратами. В настоящее время в мире сохранились лишь установки небольшой мощности, вырабатывающие 2-этил-1-гексанол по этому методу.

Наибольшее развитие в мировой практике приобрел второй способ, причем используется как масляный альдегид оккосинтеза, так и получаемый из ацетальдегида.

По технико-экономическим показателям процесс получения 2-этил-1-гексанола на основе ацетальдегида несколько уступает процессу, базирующемуся на переработке масляного альдегида оккосинтеза. Конденсацию масляного альдегида в этом процессе, как правило, осуществляют в присутствии щелочей.

Сущность альдокс-процесса заключается в том, что в реактор гидроформилирования для получения масляного альдегида оккосинтезом вместе с карбонилами кобальта вводят агенты, способные катализировать конденсацию альдегидов. Этим способом вырабатывают 2-этил-1-гексанол фирмы Mitsubishi, BASF, Union Carbide и др.

Наибольший интерес несомненно представляет четвертый способ, разработанный фирмой Shell. Катализатором процесса служит кобальтфосфиновый комплекс, который катализирует не только реакцию гидроформилирования, но и обладает ярко выраженной гидрирующей функцией. В качестве конденсирующих агентов используются либо щелочи, либо соли щелочных металлов и жирных органических кислот. Процесс проводят при температуре 150—250 °С и давлении 5—20 МПа. Наряду с 2-этил-1-гексанолом в ходе синтеза образуются и бутиловые спирты.

Недостатками одностадийного метода являются довольно высокая степень гидрирования пропилена в пропан (9—10%) и образование 4-метил-2-этил-2-пентенала — продукта кротоновой конденсации масляного и изомасляного альдегидов, который сразу же гидрируется в 4-метил-2-этил-1-пентанол. Последний же как компонент пластикаторов значительно уступает 2-этил-1-гексанолу. Кроме того, модификатор каталитической системы — трибутилфосфин — пока дефицитный продукт. Однако надо полагать, что уже в ближайшем будущем этот метод займет ведущее место в выработке 2-этил-1-гексанола.

Крупнейшими производителями 2-этил-1-гексанола являются США, ФРГ, Япония, Франция и Италия. Мировое производство 2-этил-1-гексанола в 1975 г. составило более 1,5 млн. т, причем в США 420, в европейских капиталистических странах 690, в Японии 220 тыс. т.

В структуре производства масляного альдегида — сырья для процесса конденсации — ведущее место в этих странах занимает метод оккосинтеза.

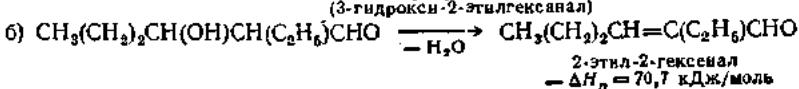
Технология получения 2-этил-1-гексанола применительно к нафтено-испарительной схеме оккспроцесса (см. гл. 8) разработана в Советском Союзе. Известно, что после стадии окислительной декобалтизации карбонилы кобальта переходят в соли нафтеновых кислот, которые являются эффективным катализатором реакции альдольной конденсации. Таким образом, создаются благоприятные условия для димеризации альдегидов непосредственно на кобальтовых солях нафтеновых кислот. Реакцию проводят в кубе ректификационной колонны, на которой одновременно отгоняют азеотроп изомасляного альдегида с водой, чтобы исключить возможность образования в ходе конденсации больших количеств 4-метил-2-этил-2-пентенала.

Синтез 2-этил-1-гексанола

1. Альдольная конденсация

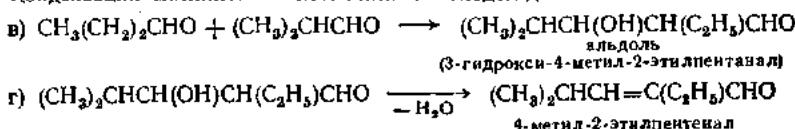


бутиralдоль
(3-гидрокси-2-этилгексанол)

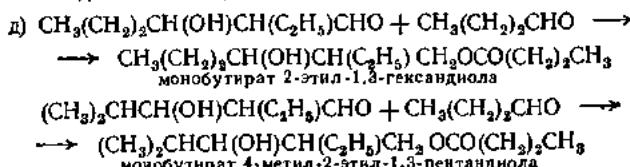


Побочные реакции

Конденсация масляного и изомасляного альдегидов:

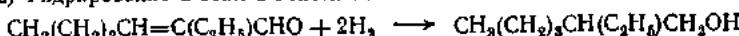


Образование тримерных продуктов сложных эфиров по реакции Тищенко при взаимодействии альдолов с альдегидом:

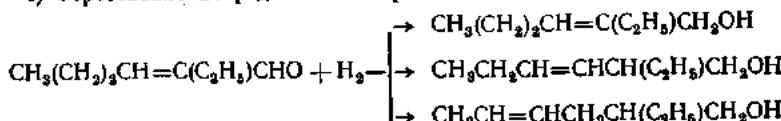


2. Гидрирование

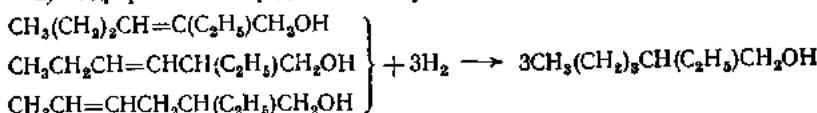
а) Гидрирование 2-этил-2-гексенала в 2-этил-1-гексанол:



б) Образование непредельных спиртов:

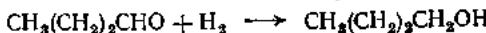


в) Гидрирование непредельных спиртов в 2-этил-1-гексанол:

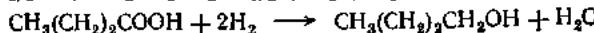
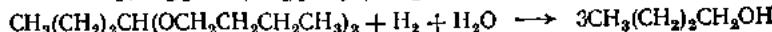
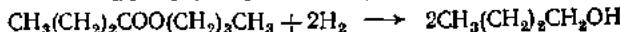
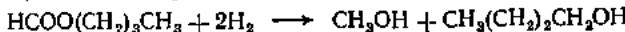


Побочные реакции

г) Гидрирование масляного альдегида в 1-бутиanol:



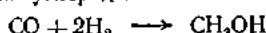
д) Гидрирование бутилформиатов, бутилбутиратов, ацеталей и масляных кислот до бутиловых спиртов:



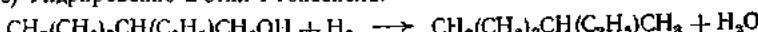
е) Расщепление 2-этил-2-гексенала:



ж) Гидрирование окиси углерода:



з) Гидрирование 2-этил-1-гексанола:



Технологическая схема получения 2-этил-1-гексанола изображена на рис. 10.4. Продукты гидроформилирования, получаемые по нафтенатно-испарительной схеме (см. гл. 8), поступают в куб колонны-реактора I. Туда же

подается раствор солей кобальта в циркулирующем кубовом остатке. В кубе колонны при температуре 160 °C и атмосферном давлении протекает реакция конденсации масляного альдегида с одновременной отгонкой изомасляного. Из верха колонны вместе с изомасляным альдегидом отводится растворитель (пентан-гексановая фракция) и вода, выделяющаяся при реакции. Дистиллят собирается в емкость 2, где происходит расславливание продуктов. Верхний — органический — слой поступает на стадию гидрирования производства бутыловых спиртов, а нижний — вода с примесями органики — отправляется на очистку.

Продукты конденсации из куба колонны 1 поступают в реактор 3 — полуую колонну — для завершения реакции и далее — в ректификационную колонну 4. Дистиллят колонны 4, представляющий собой бутанольно-формиатную фракцию,

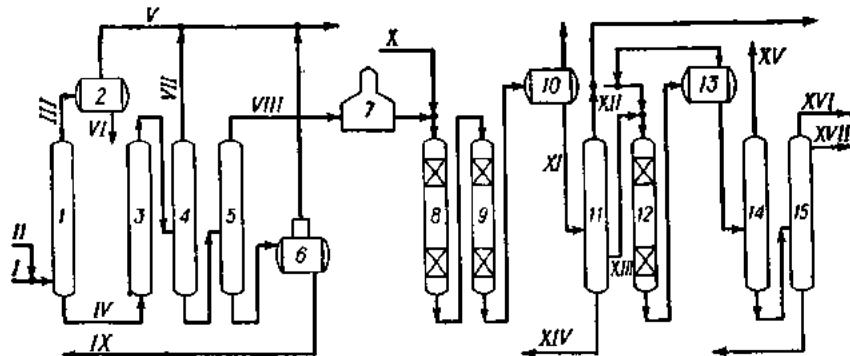


Рис. 10.4. Схема получения 2-этанола:

1, 3 — реакторы альдольной конденсации масляного альдегида; 2, 10, 13 — сепараторы; 4, 5, 11, 14, 15 — ректификационные колонны; 6 — испаритель; 7 — печь; 8, 9, 12 — реакторы гидрирования;

I — продукты гидроформилирования; II — раствор кобальтовых солей; III — смесь изомасляного альдегида, пентан-гексановой фракции и воды; IV — продукты конденсации масляного альдегида; V — изомасляный альдегид из гидрирования; VI — вода с органическими примесями на сжижение; VII — бутанольно-формиатная фракция; VIII — фракция 2-этанол-2-гексанола; IX — раствор солей кобальта на гидроформилирование, альдольную конденсацию и регенерацию; X — водород; XI — гидрогенизат на ректификацию; XII — бутанольная фракция на стадию ректификации производства бутыловых спиртов; XIII — 2-этанол-1-гексанол-сырец на дегидрирование; XIV — кубовый остаток на сжижение; XV — фракция углеводородов; XVI — смесь 2-этанола и 4-метил-2-этанола; XVII — товарный 2-этанол.

направляется на смешение с дистиллятом колонны 1, а кубовый продукт подается в колонну 5, работающую под вакуумом. В качестве погона этой колонны отбирается фракция 2-этанол-2-гексанола, которая направляется на гидрирование. Кубовый продукт колонны 5 отводится в испаритель 6, где отгоняется сумма димеров и тримеров и концентрация катализатора доводится до требуемого уровня. Дистиллят испарителя объединяется с дистиллятом колонны 1.

Фракция 2-этанол-2-гексанол испаряется в печи 7 и поступает на первую ступень гидрирования в реактор 8. Туда же подается водород. Гидрирование осуществляется на алюмо-цинк-хромовом катализаторе при температуре 280—300 °C и давлении 25—30 МПа. Вторая ступень гидрирования 2-этанол-2-гексанола и непредельных спиртов C₆ в 2-этанол-1-гексанол осуществляется в реакторе 9 на катализаторе — никель на кизельгуре при температуре 170—190 °C и давлении 30 МПа. Из реактора 9 гидрогенизат поступает в сепаратор 10. Газ из сепаратора сбрасывается в топливную сеть, а продукты гидрирования направляются на ректификацию в колонну 11. Из верха колонны отгоняется бутанольная фракция, которая подается на стадию ректификации производства бутыловых спиртов. Сбоку из колонны отбирается 2-этанол-1-гексанол-сырец, который поступает на дегидрирование в реактор 12. Кубовый продукт колонны 11 отправляется на сжижение.

Дегидрирование осуществляется на катализаторе — никель на кизельгуре при температуре 170—190 °C и давлении 2,5 МПа. Гидрогенизат поступает в сепа-

ратор 13. Водород из сепаратора возвращается в реактор 12, а жидкие продукты подаются на ректификацию в колонну 14. С верха колонны отгоняется фракция углеводородов, которая подается на питание колонны 11, кубовый продукт колонны 14 поступает в колонну 15, с верха которой отбирается товарный 2-этил-1-гексанол. Кубовый продукт из колонны 15 отводится периодически.

Расход пропилена составляет 1,15 т на 1 т 2-этил-1-гексанола.

Алексеева К. А. и др. В кн.: Гидроформилирование. М., «Химия», 1972, с. 130—136.
 Weber H., Dimmling W., Desai A. Hydrocarb. Proc., 1976, v. 55, № 4, p. 127—132.

Синтез высших индивидуальных разветвленных ненасыщенных монокарбоновых кислот

Вышеизложенные разветвленные ненасыщенные монокарбоновые кислоты могут быть успешно использованы вместо неокислот (см. гл. 8) в производстве водорастворимых латексных красок и безмасляных алкидных смол, на основе которых получают высококачественные автомобильные эмали. Они нашли самостоятельное использование в ряде областей: в самолето- и судостроении, в радиотехнике и электронике, в производстве мебельных лаков с чрезвычайно высокой устойчивостью к истиранию и бытовым загрязнениям, в синтезе алкидных смол с повышенной атмосферостойкостью, в создании защитно-декоративных покрытий для пластика, как высокоэффективные экстрагенты редкоземельных металлов.

В ВНИИНЕФТЕХИМе разработан метод получения высших индивидуальных разветвленных ненасыщенных монокарбоновых кислот C_{10} , C_{14} и C_{18} . Сырьем для синтеза этих кислот являются, соответственно, изобутилен, димер пропилена 2-метил-1-пентен и дизобутилен.

Процесс получения высших кислот включает следующие основные стадии:

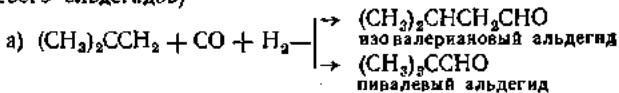
- 1) гидроформилирование разветвленных алkenов (изоолефинов);
 - 2) альдольную конденсацию β -метилразветвленных альдегидов;
 - 3) окисление высших α,β -ненасыщенных альдегидов до соответствующих кетонов.

Себестоимость индивидуальной кислоты C_{10} -2-изопропил-5-метил-2-гексеновой (α -изопропил- β -изобутилакриловой) кислоты, полученной из изобутилена, в 2 раза ниже себестоимости неодекановой кислоты, синтезированной по методу Кюха. Разработанный метод позволяет получать кислоты достаточно высокого качества, что видно из следующих данных:

Цвет по ИМШ, не более	7,0
Содержание основного вещества, % (масс.), не менее	98
Содержание транс-изомера, % (масс.), не менее	40
Кислотное число, мг КОН/г продукта	320—329
Эфирное число, мг КОН/г продукта, не более	8,0
Содержание неомыляемых, % (масс.), не более	1,0
Термическая стабильность по ИМШ, не более	12

Синтез ненасыщенной изокислоты C_{10} из изобутилена

1. Гидроформилирование изобутилена (образование изовалерианового и пivalевого альдегидов)



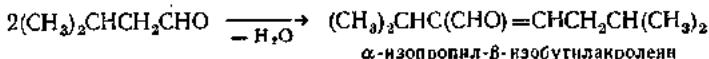
Реакция гидроформилирования изобутилена в присутствии карбонилов кобальта 0,1–0,2% (масс.) протекает при температуре 150–155 °C и давлении 30 МПа. В этих условиях выход альдегидов при практическом полном превращении алкена составляет 90–94% (мол.).

Наличие в молекуле изобутилена метильного разветвления обуславливает большую величину соотношения изовадеринового и пивалевого альдегидов

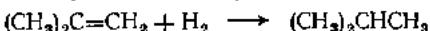
(20 : 1) по сравнению с соотношением альдегидов нормального и изостроения, содержащихся в продуктах других окислительных процессов. Это соотношение при гидроформилировании пропилена на гидрокарбонилах кобальта составляет $(3,5 \div 4) : 1$, на том же катализаторе с добавкой трибутилфосфина — $(8 \div 9) : 1$. Несомненно, это важное преимущество, поскольку изовалерановый альдегид служит сырьем для синтеза высшей изокислоты C_{10} .

Побочные реакции

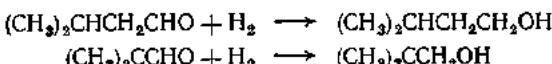
б) Альдольная конденсация изовалеранового альдегида с образованием 2-изопропил-5-метил-2-гексенала (α -изопропил- β -изобутилакролеина):



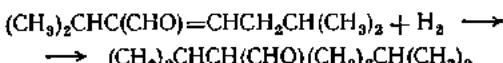
в) Гидрирование изобутилена в изобутан:



г) Гидрирование изовалеранового и пивалевого альдегидов в соответствующие спирты:



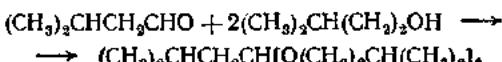
д) Гидрирование ненасыщенного альдегида в насыщенный:



е) Образование формикатов:

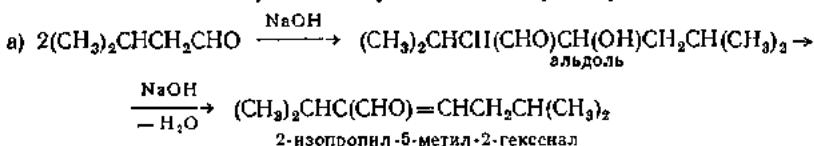


ж) Образование ацеталей:



2. Стадия альдольной конденсации изовалеранового альдегида.

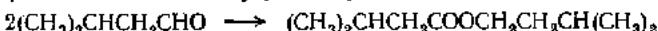
В качестве катализатора используются водные растворы NaOH:



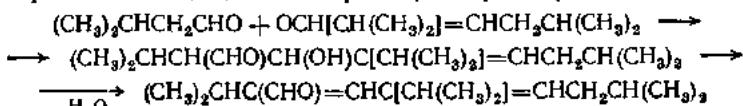
Выход димерного альдегида 90—95% (мол.) достигается при температуре 60—80 °C, концентрации NaOH 5—10% (масс.), и объемном соотношении альдегид : водный раствор NaOH, равном 1 : 1.

Побочные реакции

б) Образование сложных эфиров по реакции Тищенко:

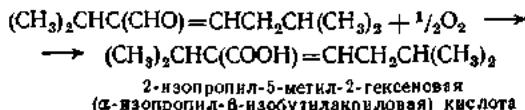


в) Образование тримерного альдоля в результате дальнейшей конденсации изовалеранового альдегида с α -изопропил- β -изобутилакроленином:

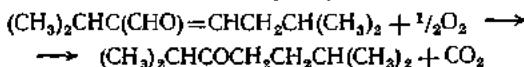


3. Стадия окисления α -изопропил- β -изобутилакролена.

Наиболее селективно процесс протекает при температуре 10—30 °С в присутствии водных растворов NaOH. При степени превращения исходного альдегида 90—92% выход целевой кислоты достигает 90—95% (мол.).



Побочная реакция



Технологическая схема синтеза α -разветвленной кислоты C_{10} представлена на рис. 10.5. Синтез-газ и раствор нафтената кобальта в кубовом остатке колонны 6

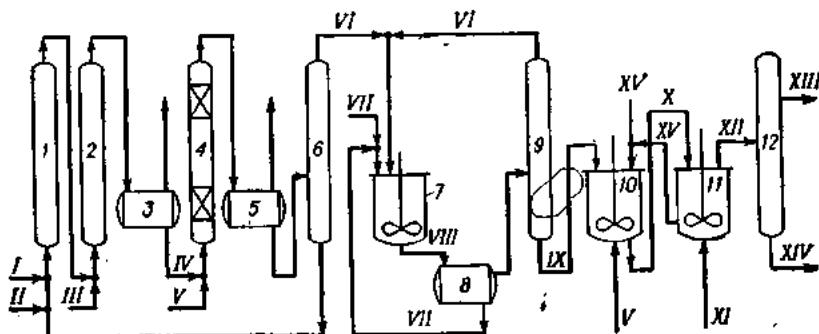


Рис. 10.5. Схема синтеза α -разветвленной кислоты C_{10} :

I — карбонилообразователь; 2 — реактор гидроформилирования; 3, 5 — сепараторы; 4 — колонна декобалтизации; 6, 9, 12 — ректификационные колонны; 7 — реактор окисления; 8 — отстойник; 10 — реактор окисления; 11 — емкость для разложения солей кислоты C_{10} ; I — синтез-газ; II — раствор нафтената кобальта; III — изобутилен; IV — продукты гидроформилирования; V — воздух; VI — изовалерановый альдегид; VII — водный раствор щелочи; VIII — продукты конденсации; IX — альдегид C_{10} ; X — продукты окисления; XI — двусирик углерода; XII — кислота-сырец C_{10} ; XIII — товарная кислота C_{10} ; XIV — кубовый продукт из сжигания; XV — водный раствор Na_2CO_3 .

поступают в карбонилообразователь 1, где при температуре 170 °С и давлении 30 МПа происходит образование карбонилов кобальта. Раствор катализатора после карбонилообразователя смешивается с изобутиленом и подается в реактор гидроформилирования 2, где при температуре 150—155 °С происходит образование альдегидов C_5 . Продукты гидроформилирования в сепараторе 3 отделяются от синтез-газа и поступают на декобалтизацию в насадочную колонну 4. Перевод гидрокарбонилов кобальта в термоустойчивые маслорастворимые соли осуществляется воздухом при температуре 40—60 °С. После декобалтизации жидкие продукты отделяются в сепараторе 5 от воздуха и поступают в ректификационную колонну 6. В качестве погона с верха колонны отгоняется изовалерановый альдегид, который подается на конденсацию, а кубовый продукт, содержащий соли кобальта, возвращается в карбонилообразователь. Реакция альдольной конденсации осуществляется в реакторе с мешалкой 7 в присутствии водного раствора щелочи при температуре 60—80 °С. Продукты конденсации из реактора направляются в отстойник 8, где происходит их расслаивание. Верхний слой, представляющий собой смесь непрореагированного изовалеранового альдегида и α -изопропил- β -изобутилакролена, подается в ректификационную колонну 9. Нижний слой — водный раствор щелочи — вновь возвращается в реактор

конденсации. Из верха колонны 9 отводится изовалерановый альдегид, а снизу — α,β -ненасыщенный альдегид C_{10} , который поступает на окисление. Окисление альдегида осуществляется при 10—35 °С кислородом воздуха в реакторе 10 в присутствии карбоната натрия. Образующаяся натриевая соль кислоты C_{10} далее разлагается двуокисью углерода при температуре 10—15 °С и давлении 1 МПа в емкости 11. Выделяющаяся при разложении кислота-сырец поступает в ректификационную колонну 12, на которой выделяется товарная кислота C_{10} . Водный раствор карбоната натрия из емкости 11 возвращается на стадию окисления. Кубовый продукт колонны 12 периодически отводится на сжижение.

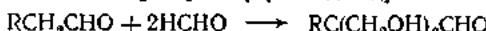
Расход изобутилена в процессе составляет 0,94 т на 1 т кислоты C_{10} .

Ромбаков В. А. Информ. бюлл. СЭВ по хим. пром., 1977, № 1, с. 77.

Синтез многоатомных спиртов

Многоатомные спирты — 1,1,1-триметилолэтан (метриол), 1,1,1-три-метилолпропан (этриол), 2,2-диметилолпропан (неопентилгликоль, диол)* и др. — перспективные исходные вещества для производства алкидных смол, сложных эфиров, пластических масс, поверхностно-активных веществ и других ценных продуктов. В ряде синтезов эти спирты являются более высококачественными заменителями глицерина, так как содержат первичные спиртовые группы. В последние годы область их использования постоянно расширяется и спрос на них увеличивается.

Методы получения многоатомных спиртов основаны на реакциях альдольного присоединения альдегидов C_2 — C_4 к формальдегиду:



В качестве катализатора на этой стадии обычно используются гидроокиси щелочных или щелочноземельных металлов, аникообменные смолы, алкиламины и др. Альдегидоспирты далее взаимодействуют с формальдегидом, образуя многоатомные спирты:

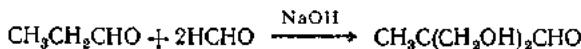


Технико-экономический анализ показал, что производство метриола и этриола экономичнее, чем производство пентаэритрита и глицерина. Качество же и разнообразие продуктов, получаемых на основе этих спиртов, значительно выше, чем продуктов, получаемых из пентаэритрита и глицерина.

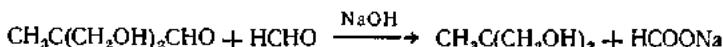
Метриол Метриол находит применение в производстве алкидных смол и смазок на основе сложных эфиров. Метриольные фталевые смолы обладают повышенной твердостью и эластичностью по сравнению с глифталевыми. В последнее время метриол используют также в синтезе водорастворимых полимеров, которые применяются, в частности, как связующие пигментов для покрытия бумаги.

Промышленные методы синтеза метриола основаны на конденсации пропионового альдегида с формальдегидом в присутствии щелочных агентов. Первая промышленная установка по производству метриола была пущена в 1938 г. в Германии. В 50-х годах производство метриола было наложено в США фирмами Hayden Newport Chemical Co и Troyan Powder Co.

Синтез метриола осуществляется в две стадии. На первой стадии образуется 2,2-бис(гидроксиметил)пропан:



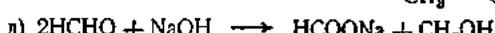
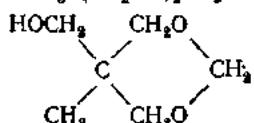
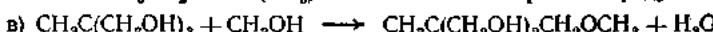
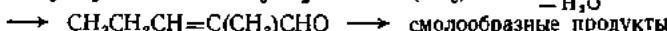
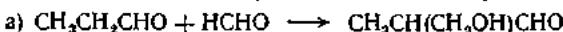
На второй стадии образуется метриол:



* По номенклатуре ИЮПАК, соответственно: 2-гидроксиметил-2-метил-1,3-пропандиол, 2-гидроксиметил-2-этил-1,3-пропандиол, 2,2-диметил-1,3-пропандиол.

При температуре 30—50 °С и в присутствии избытка формальдегида обе эти реакции протекают одновременно.

Синтез метриола сопровождается образованием ряда побочных продуктов — а) 3-гидрокси-2-метилпропанала, б) пропиональдоля, дающего смелообразные продукты, в) монометилового эфира метриола, г) циклического формалия метриола, д) формиата натрия и метанола и др.:



Формиат натрия, образующийся в описываемом процессе, создает основные трудности при выделении целевого продукта.

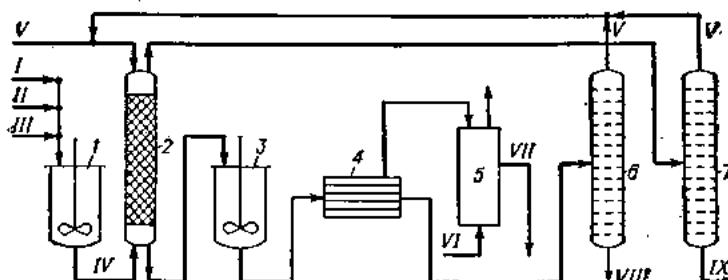


Рис. 10.6. Схема синтеза метриола:

1 — реактор конденсации; 2 — экстракционная колонна; 3 — кристаллизатор; 4 — фильтр; 5 — осушитель; 6, 7 — ректификационные колонны; I — формальдегид; II — пропионовый альдегид; III — водный раствор NaOH; IV — продукты конденсации; V — растворитель; VI — воздух; VII — товарный метриол; VIII — кубовые продукты на складжение; IX — водный раствор формиата натрия на концентрирование и выделение товарного формиата натрия.

Технологическая схема синтеза метриола приведена на рис. 10.6. Формальдегид, пропионовый альдегид и водный раствор NaOH поступают в реактор с мешалкой 1, где при температуре 30—50 °С происходит образование метриола. Из реактора смесь поступает в экстракционную колонну 2, куда подается и растворитель — этилацетат и изопропиловый спирт. Раствор метриола из колонны направляется на кристаллизацию в аппарат 3. Кристаллизация проводится при температуре 17—20 °С. Кристаллический метриол после отделения от растворителя на фильтре 4 подвергается сушке в аппарате 5 и собирается как товарный продукт. Растворитель после фильтра отгоняется на ректификационной колонне 6

от высококипящих побочных продуктов. Метриол. Этриол применяется еще шире, чем метриол. Его используют в синтезе алкидных смол, полиуретанов, сложнозэфирных смазок и т. д. Алкиды и эмали, полученные на основе этриола, характеризуются повышенной стойкостью к действию щелочей, мыл и влаги, более высокой твердостью и сопротивляемостью разрыву, чем алкиды на базе глицерина. Этриол может быть использован и как пластификатор нитроцеллюлозы, поливинилхлорида, резиновых смесей, для получения полимеров, клеев для металлов и других продуктов. Известно 43 области применения этриола.

Первые исследования по синтезу этриола были проведены в Германии в 1931—1932 годах; первая промышленная установка по производству этриола была пущена в 1935—1937 гг. В настоящее время производство этриола освоено в США, ФРГ, Англии, Франции, Японии и Швеции.

Синтез этриола основан на конденсации масляного альдегида с формальдегидом в присутствии NaOH или KOH. Процесс протекает в две стадии. На первой образуется 3-гидрокси-2-гидроксиметил-2-этилпропанал:



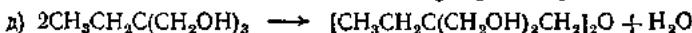
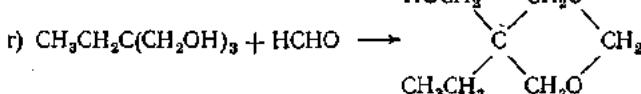
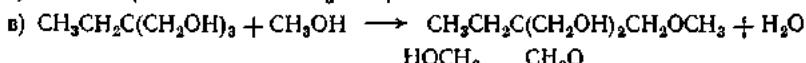
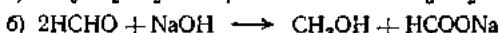
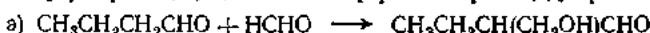
На второй стадии получают этриол:



При одинаковых мольных количествах исходных альдегидов и температуре 30—50 °C обе реакции протекают одновременно.

Синтез этриола сопровождается образованием значительного количества формиатов натрия — около 0,7 т на 1 т этриола. От степени очистки от формиатов этриола-сырца зависит выход этриола.

Кроме формиатов в процессе конденсации альдегидов образуются и другие побочные продукты — а) 3-гидрокси-2-этилпропанал, б) метанол, в) монометиловый эфир этриола, г) циклический формаль этриола, д) простой эфир этриола:



Технологическая схема синтеза этриола изображена на рис. 10.7. Обезметаноленный формальдегид, водный раствор NaOH и масляный альдегид подаются в реактор 1. Реактор представляет собой аппарат с диффузором (выполненным в виде змеевика) и пропеллерной мешалкой. Конденсацию альдегидов осуществляют при температуре 30—50 °C. Тепло реакции отводится хладагентом, подаваемым в рубашку и змеевик. Продукты конденсации из реактора поступают в нейтрализатор 2, где избыток щелочи нейтрализуется серной кислотой до pH = 6–7. Нейтрализованный раствор продуктов конденсации стекает в отстойник 3, где жидкие продукты отделяются от шлама. Шлам из отстойника подается на центрифугу 4 и далее направляется в отвал. Фугат после центрифуги возвращается в отстойник. Водный раствор продуктов конденсации из отстойника 3 подается на насадочную колонну 5, с верха которой отбирается смесь формальдегида, метанола и воды, которая направляется на обезметаноливание. Кубовая жидкость колонны 5 подается в верхнюю часть экстракционной колонны 6. В нижнюю часть колонны 6 подают растворитель (этил acetat). Водный раствор, содержащий формиат натрия, после экстракционной колонны отводится на выделение товарного формиата натрия. Экстракт поступает в ректификационную колонну 7, где отгоняется растворитель. Кубовый продукт колонны 7, представляющий собой этриол-сырец, отгоняется в колонне 8 от высококипящих продуктов конденсации и минеральных солей, а затем в колонне 9 — от легких примесей. В колонне 10 этриол подвергается осветлению.

Выход этриола составляет 85% от теоретического.

Неопентилгликоль. Благодаря особенностям строения (наличию в молекуле четвертичного углеродного атома), неопентилгликоль и его производные обладают повышенной термостойкостью. Производные неопентилгликоля характеризуются также хорошей атмосферостойкостью и сопротивляемостью к действию кислот и окисляющих агентов.

Неопентилгликоль используется в производстве полиэфирных смол, полигуриданов, водорастворимых алкидных смол, термостойких волокон и смазочных

масел. Известно применение неопентилгликоля и в медицине — его дикарбамат является хорошим транквилизатором.

Впервые промышленное производство неопентилгликоля было организовано в 1957 г. в США фирмой Eastman Chemical Products. В настоящее время его производят также фирмы Industrial Chemical and Dow Co (США), Eastman Kodak Co (Англия), BASF (ФРГ), Japan Gas Chemical (Япония) и др.

Исходным сырьем для синтеза неопентилгликоля являются изомасляный альдегид и формальдегид.

В принципе получение неопентилгликоля можно осуществить в присутствии водных растворов щелочей в одну стадию: образующийся при конденсации

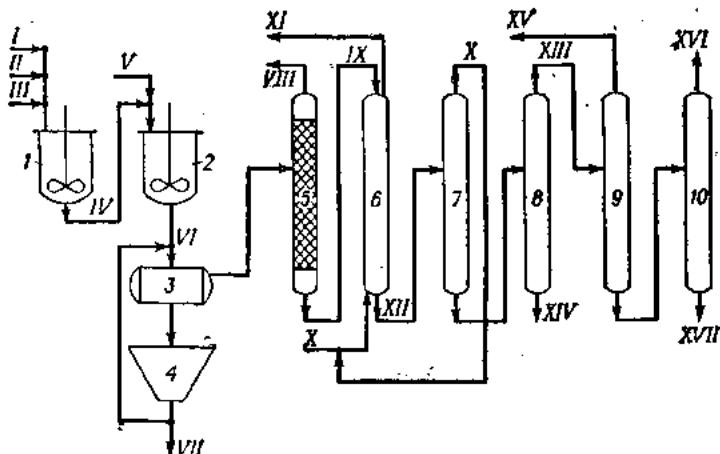


Рис. 10.7. Схема синтеза этриола:

I — реактор конденсации альдегидов; 2 — нейтрализатор; 3 — отстойник; 4 — центрифуга; 5 — насадочная колонна; 6 — экстракционная колонна; 7, 8, 9, 10 — ректификационные колонны;

I — водный раствор щелочи; II — обезметалоалленый формальдегид; III — масляный альдегид; IV — продукты конденсации; V — раствор серной кислоты; VI — продукты нейтрализации; VII — шлам в отвалах; VIII — смесь формальдегида, метанола и воды; IX — водный раствор этриола; X — этилацетат; XI — водный раствор формата натрия; XII — раствор этриола в этилацетате; XIII — этриол-сырец; XIV — смесь высококипящих продуктов конденсации и минеральных солей; XV — легкокипящие примеси; XVI — товарный этриол; XVII — кубовый продукт.

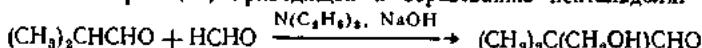
изомасляного альдегида и формальдегида 3-гидрокси-2,2-диметилпропанал (пентальдоль) при дальнейшем взаимодействии с формальдегидом (по реакции Каннинцаро-Тищенко) может превращаться в неопентилгликоль. Однако в этом случае наблюдается образование большого количества формата щелочного металла (примерно 1 т на тонну неопентилгликоля), присутствие которого в реакционной смеси значительно затрудняет выделение целевого продукта. Кроме того, одностадийный синтез сопряжен с большим расходом формальдегида (2,5—3 моля CH_3O на моль изомасляного альдегида).

Во ВНИИНЕФТЕХИМе был разработан двухстадийный метод получения неопентилгликоля по так называемой бесформиатной схеме.

1. Конденсация изомасляного альдегида и формальдегида.

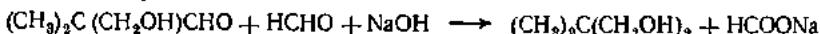
В качестве катализатора используется триэтиламин (0,06 моля на моль формальдегида) с добавкой небольшого количества щелочи (0,01 моля на моль формальдегида). Технический формалин предварительно концентрируют до содержания формальдегида 60—80% (масс.). Для гомогенизации смеси в качестве растворителя применяется изобутиловый спирт. Общее количество воды в реакционной смеси составляет 3—4% (масс.), что не превышает ее растворимости в изобутиловом спирте.

а) Основная реакция, приводящая к образованию пентальдоля:

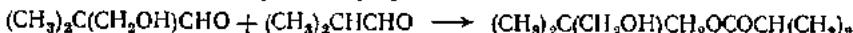


Побочные превращения

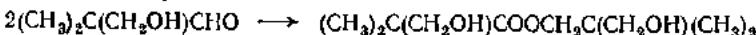
б) Пентальдоль вступает с формальдегидом в реакцию Каннишаро—Тишенко с образованием неопентилгликоля:



в) При взаимодействии пентальдоля с изомасляным альдегидом может образоваться сложный эфир — изобутират неопентилгликоля:



г) Пентальдоль может также подвергаться сложноэфирной конденсации с образованием гидроксипивалата неопентилгликоля:

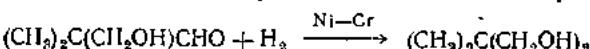


д) В товарном изомасляном альдегиде в качестве примеси присутствует до 1% масляного альдегида. Последний может реагировать с формальдегидом с образованием 3-гидрокси-2-гидроксиметил-2-этилпропана:

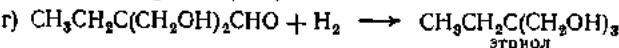
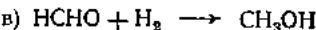
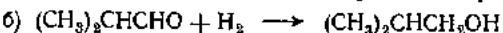


2. Гидрирование пентальдоля в неопентилгликоль

а) Основная реакция осуществляется на катализаторе Ni—Cr:



Побочные превращения реакции гидрирования б) изомасляного альдегида, в) формальдегида и г) 3-гидрокси-2-гидроксиметил-2-этилпропана:



Технологическая схема получения неопентилгликоля изображена на рис. 10.8. Технический формальдегид (37%-ный) подается в колонну 1. С верха колонны при температуре 64–66 °C отводится метанол в виде товарного продукта. Кубовый остаток из колонны 1 при 100 °C подается на верхнюю тарелку колонны 2, предназначенной для извлечения остаточного метанола. С верха колонны 2 при температуре 96–98 °C отводится продукт, содержащий 10–11% метанола, который возвращается в куб колонны 1. Кубовый продукт колонны 2, содержащий не более 0,1% метанола, охлаждается до 60–65 °C и подается в середину вакуумной колонны 3 (верх колонны — 50–100, низ — 400 мм рт. ст.), которая предназначена для концентрирования формальдегида. С верха колонны 3 при температуре 42–45 °C отводится 9–10%-ный водный раствор формальдегида, часть которого подается на орошение колонны 3, а остальной — в колонну 4 для извлечения остаточного формальдегида. Кубовый продукт колонны 3 представляет собой 70%-ный формальдегид, который после смешения с изобутиловым спиртом подается на стадию конденсации в реактор 5. В колонне 4 раствор формальдегида в воде укрепляется от 9–10% до 37–38% (масс.). Пары формальдегида и воды конденсируются, и жидкий продукт направляется на питание колонны 2. Кубовый остаток колонны 4 отводится на очистку.

Кроме смеси изобутилового спирта с формальдегидом, в реактор 5 подается также изомасляный альдегид, триалкиламин и 42%-ный раствор NaOH. Реакция конденсации осуществляется при 75 °C. Реакционная смесь из аппарата 5 направляется в колонну 6 для отгонки непрерагированного изомасляного альдегида и триэтиламина. С верха колонны 6 отводятся пары изомасляного альдегида, воды и триэтиламина. Пары конденсируются в холодильнике и поступают в колонну 2.

пают в отстойник 7, где происходит расслаивание. Верхний слой, содержащий изомасляный альдегид и триэтиламин, возвращается на конденсацию, а нижний — водный — направляется на очистку от органических примесей.

Кубовый продукт колонны 6, содержащий пентальдоль, изобутиловый спирт и примеси, подается на гидрирование в колонну 8, куда поступает и водород. Гидрирование осуществляется на стационарном никель-хромовом катализаторе при температуре 80—130 °С и давлении 5 МПа. Гидрогенизат колонны 8 охлаждается до 40—50 °С и поступает в сепаратор высокого давления 9. Водород

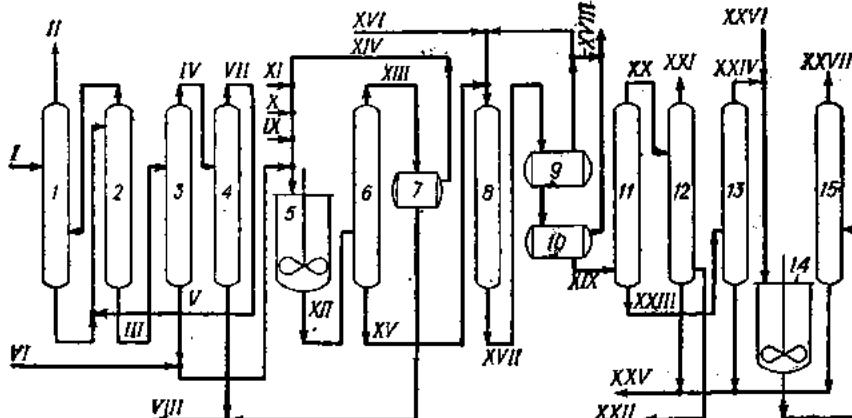


Рис. 10.8. Схема синтеза неопентилгликоля:

1 — колонна обезметаноливания; 2 — колонна дозывления метанола; 3 — колонна концентрирования формальдегида; 4 — колонна рекуперации формальдегида; 5 — резактор конденсации; 7 — отстойник; 8 — реактор гидрирования; 9 — сепаратор высокого давления; 10 — сепаратор низкого давления; 11 — колонна выделения изобутилового спирта-сырца; 12 — колонна выделения товарного изобутилового спирта; 13 — колонна выделения неопентилгликоля-сырца; 14 — емкость для смешения неопентилгликоля-сырца со щелочью; 15 — колонна выделения товарного неопентилгликоля;
 I — технический формалин; II — метанол; III — обезметаноленный формалин; IV — 10% водный раствор формальдегида; V — 70% раствор формальдегида; VI — изобутиловый спирт; VII — 37% раствор формальдегида; VIII — вода на очистку; IX — 42% раствор NaOH; X — триэтиламины; XI — изомасляный альдегид; XII — продукты конденсации формальдегида с изомасляным альдегидом; XIII — смесь изомасляного альдегида, воды и триэтиламина; XIV — смесь изомасляного альдегида и триэтиламина; XV — смесь пентальдоля, изобутилового спирта и примесей; XVI — водород; XVII — гидрогенизат; XVIII — водород на сдувку; XIX — гидрогенизат на ректификацию; XX — изобутиловые спирты-сырец; XXI — смесь изобутилового, метилового спиртов и воды на сжигание; XXII — товарный изобутиловый спирт в рецикл; XXIII — неопентилгликоль-сырец; XXIV — смесь неопентилгликоля и моноизобутирате неопентилгликоля; XXV — кубовый остаток на сжигание; XXVI — NaOH для омыления; XXVII — товарный неопентилгликоль.

из сепаратора 9 компрессором возвращается снова в цикл, часть газа сдувается. Жидкий продукт из сепаратора 9 поступает в сепаратор низкого давления 10 и далее подается на ректификацию в колонну 11. В качестве погона колонны 11 отбирается изобутиловый спирт с низокипящими примесями, который далее поступает в колонну 12 для выделения товарного изобутилового спирта. Головная фракция колонны 12, содержащая изобутиловый, метиловый спирты и воду, отводится на сжигание. Товарный изобутиловый спирт отбирается с 4—6-й тарелок (считая от низа колонны). Кубовый продукт колонны 12 отводится по мере его накопления на сжигание.

Кубовый продукт колонны 11, представляющий собой неопентилгликоль-сырец, поступает в вакуумную колонну 13 (низ колонны — 100, верх — 70 мм рт. ст.). Погон колонны 13, состоящий из неопентилгликоля с примесью примерно 5% (масс.) моноизобутирате неопентилгликоля, поступает в емкость 14 для смешения со щелочью и далее подается в колонну 15. В вакуумной колонне 15

при температуре 143—170 °С происходит омыление изобутирата неопентилгликоля с одновременной отгонкой неопентилгликоля в виде товарного продукта. Кубовый продукт из колонн 13 и 15 направляется на сжигание.

Расход изомасляного альдегида на 1 т неопентилгликоля составляет 1,5 т. Получаемый неопентилгликоль отвечает следующим техническим требованиям (для сравнения приведены показатели качества неопентилгликоля фирмы Eastman Chemical Products):

	ВНИИНЕФТЕХИМ	Eastman Chemical Products
Цвет	Белый	
Внешний вид	Кристаллы	
Температура плавления, °С . . .	125—127	120—130
Содержание основного вещества, % (масс.), не менее	98,30	96,75
Содержание эфиров неопентилгли- коля, % (масс.), не более:		
гидроксипропилата	—	1,5
изобутират	1,3	—
Содержание пентальдоля, % (масс.), не более	0,2	0,7
Содержание кислот, % (масс.), не более	0,2	0,05
Содержание воды, % (масс.), не более	0,2	1,0

Рудковский Д. М., Кецлах М. М., Эппель Ф. А. Многоатомные спирты. Л., «Химия», 1972, 168 с.
Chem. Eng. News, 1957, № 35, р. 12.

Синтез изобутилизобутират

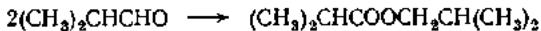
Изобутилизобутират — хороший растворитель для многих натуральных смол (сосной, дамаровой, канифоли и др.), а также для битумов, полистирола, хлорвиниловых сополимеров, кетосмол, смол на основе мочевины и т. д. Изобутилизобутират используется также в производстве душистых веществ и инсектицидов.

Во ВНИИНЕФТЕХИМе разработан эффективный метод получения изобутилизобутирата на основе реакции Тищенко. В качестве исходного сырья используется широкодоступный изомасляный альдегид.

Синтез изобутилизобутирата сложноэфирной конденсацией изомасляного альдегида протекает с высокой селективностью (95%) в мягких условиях: температура 0—10 °С, давление атмосферное. В качестве катализатора используется 1,5—4% (масс.) изобутилат алюминия. Содержание воды в исходном альдегиде не должно превышать 0,1% (масс.), а кислот — 0,05% (масс.), поскольку и вода и кислота являются каталитическими ядами.

Синтез изобутилизобутират

а) Основная реакция — конденсация изомасляного альдегида в изобутилизобутират:



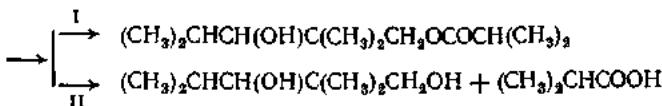
Побочные превращения

б) Образование изобутиральдоль:

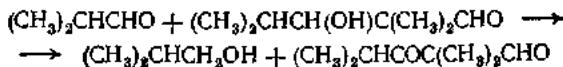


в) Изобутиральдоль при взаимодействии с изомасляным альдегидом по реакции Тищенко (I) может превращаться в изобутират 2,2,4- trimethyl-1,3-пентандиола, а по реакции Капнищаро (II) в 2,2,4-trиметил-1,3-пентандиол и изомасляную кислоту:

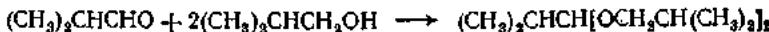




г) Изобутиральдоль может также быть донором водорода — вступать в реакцию Meerweina—Пондорфа—Верлея, в результате которой происходит гидрирование изомасляного альдегида в изобутиловый спирт:



д) Образующийся по предыдущей реакции изобутиловый спирт далее может реагировать с исходным изомасляным альдегидом, давая ацеталь:



Технологическая схема синтеза изобутилизобутирата представлена на рис. 10.9. Исходный изомасляный альдегид предварительно проходит через осушитель I, заполненный цеолитами типа NaX и NaA . После осушки альдегид,

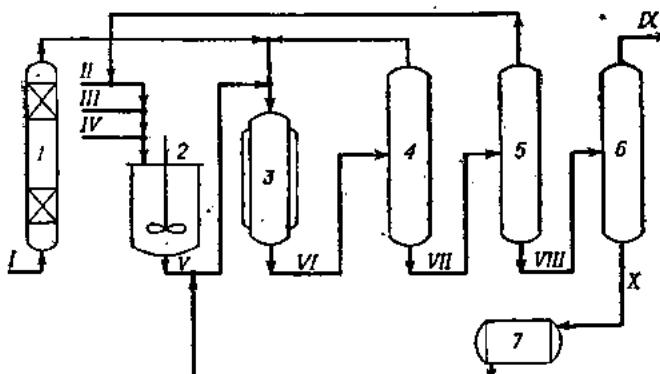


Рис. 10.9. Схема получения изобутилизобутиратов:

I — осушитель альдегида; 2 — реактор для получения катализатора; 3 — реактор синтеза изобутилизобутиратов; 4, 5, 6 — ректификационные колонны; 7 — емкость для циркулирующего катализатора;

I — изомасляный альдегид; II — изобутиловый спирт; III — изобутилизобутират; IV — алюминиевая стружка; V — раствор изобутината алюминия; VI — продукты синтеза; VII — смесь изобутилизобутиратов, бутанола и катализатора; VIII — смесь изобутилизобутиратов с катализатором; IX — товарный изобутилизобутират; X — раствор катализатора в кубовом остатке.

содержащий не более 0,1% (масс.) влаги, поступает в реактор 3. Туда же из аппарата 2 подается катализатор — изобутинат алюминия в растворителе — изобутилизобутирате. Из реактора смесь направляется в ректификационную колонну 4, где отделяется непрореагировавший изомасляный альдегид, который возвращается в процесс. Кубовый продукт колонны 4 подается в колонну 5. С верха колонны отгоняется изобутиловый спирт, который вновь используется для приготовления свежего катализатора. Кубовый продукт колонны 5 подается на питание колонны 6. С верха этой колонны отбирается товарный изобутилизобутират. Кубовый продукт колонны, содержащий катализатор, собирается в емкость 7 и подается в реактор 3.

На 1 т изобутилизобутиратов расходуется 1,07 т изомасляного альдегида.

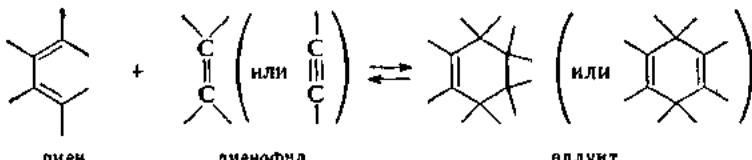
Гаврилова В. М. и др. ЖПХ, 1972, т. 24, № 6, с. 1320—1324.

Гаврилова В. М., Кацнельсон М. Г. Нефтеперераб. и нефтехим., 1976, № 2, с. 28.

10.3. Диеновый синтез

Общие сведения о реакциях диенового синтеза

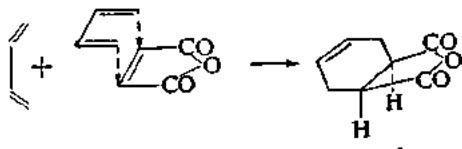
Диеновый синтез (реакции Дильса-Альдера), т. е. конденсация 1,3-диенов с этиленовыми или ацетиленовыми соединениями (диенофилами), приводит к образованию шестичленных частично гидрированных циклов:



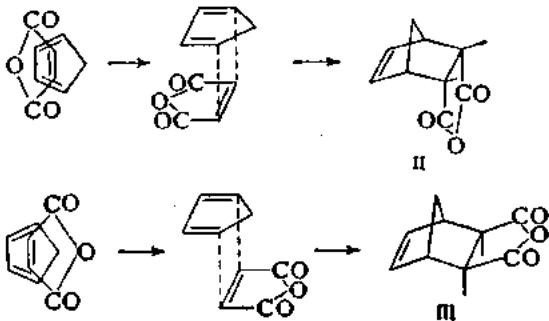
Путем дневового синтеза получают некоторые вещества, имеющие самостоятельное применение, а также вещества, являющиеся исходными для производства отвердителей эпоксидных смол, термостойких полимерных материалов, пластификаторов, смазок и т. д. Отличительной чертой используемых в технике продуктов дневового синтеза является сочетание высокой термостойкости и термоустойчивости с повышенной механической прочностью.

Образование циклических аддуктов — термодинамически выгодная реакция, протекающая с выделением тепла (около 80 кДж/моль). В то же время это обратимый процесс, и образующиеся аддукты при повышенных температурах распадаются на исходные вещества.

Для протекания дисперсного синтеза необходимо, чтобы молекула диена имела цис-конформацию расположение двойных связей, при котором реагирующие 1,4-углеродные атомы наименее близки друг к другу. При этом молекула диена в своей цис-конформации присоединяется к диенофилу по его кратной связи двумя валентностями 1,4-углеродных атомов, т. е. сохраняя относительное пространственное положение заместителей в диенофиле (принцип цис-присоединения). Так, 1,3-бутадиен при конденсации с малениновым ангидридом образует цис- Δ^4 -тетрагидрофталевый ангидрид (I), а циклопентадиен, — соответственно, цис-3,6-метилен- Δ^4 -тетрагидрофталевый ангидрид (II и III):



В процессе диенового синтеза реагенты взаимно ориентируются в эндо-положение по отношению друг к другу, что приводит к полному или подавляющему образованию эндо-изомеров (правило эндо-ориентации). Так, при взаимодействии циклопентадиена с малениновым ангидридом образование пространственных изомеров можно представить в виде следующей схемы:

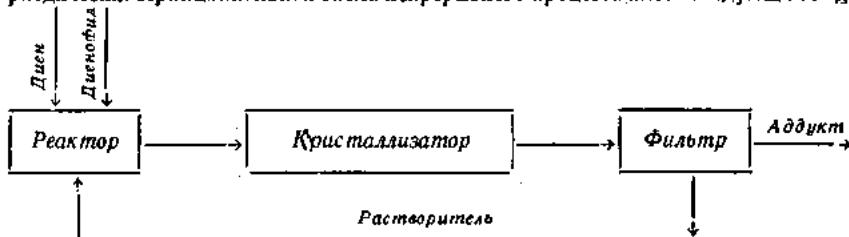


Выход эндо-аддукта (II) намного выше, чем выход экзо-изомера (III), поскольку для образования последнего требуется большая энергия активации.

Главными побочными реакциями при диеновом синтезе являются димеризация и полимеризация реагентов, а также реакции заместительного присоединения (кеновый синтез). Наиболее заметен вклад этих реакций в тех случаях, когда природа диена или диенофила вынуждает проводить диеновую конденсацию в сравнительно жестких условиях. Отделение аддуктов от продуктов полимеризации связано с большими трудностями. Применение ингибиторов полимеризации (гидроquinон, третичные амины и т. д.), снижение температуры процесса и подбор соответствующих растворителей, как правило, позволяют в значительной мере подавить нежелательные реакции.

Технология диенового синтеза

Технологическое оформление процессов диенового синтеза сравнительно несложно. До настоящего времени получение многих аддуктов осуществляется периодически. Принципиальная схема непрерывного процесса имеет следующий вид:

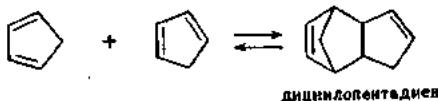


В случае периодического процесса в реактор загружается растворитель, в котором затем растворяется диенофил. К полученному раствору постепенно добавляется при нагревании рассчитанное количество диена. Растворитель подбирается так, чтобы аддукт растворялся в нем при температуре синтеза и выпадал в осадок при охлаждении. После кристаллизации растворитель отделяется фильтрованием и возвращается в реактор. Обычно для диенового синтеза используют трубчатые реакторы, через межтрубное пространство которых циркулирует теплоноситель.

Как правило, реакции диеновой конденсации проводятся в отсутствие катализатора. Однако в тех случаях, когда для получения аддукта требуются жесткие условия, при которых интенсивно развиваются побочные реакции, применяют катализитические системы типа катализаторов Циглера или Фриделя—Крафтса.

Частными случаями реакции диенового синтеза являются димеризация и конденсация 1,3-диенов. Эти процессы осуществляются в промышленном масштабе для получения ценных аддуктов—исходного сырья для органического синтеза. В качестве примеров рассмотрим процессы димеризации циклопентадиена, димеризации пиперилена (1,3-пентадиена) и конденсации циклопентадиена с 1,3-бутадиеном.

Основным источником получения циклопентадиена служат бензольные фракции процесса коксования угля и фракции С₆ пиролиза нефти. Для выделения циклопентадиена из этих фракций используется его повышенная (по сравнению с другими диенами С₅) реакционная способность в диеновом синтезе — он димеризуется уже при комнатной температуре, в то время как изопрен и пиперилен полимеризуются в более жестких условиях. Циклопентадиен также легко окисляется воздухом, образуя смолы и перекиси. По этим причинам его хранят и транспортируют в виде дацикlopentadiена, который при повышенной температуре легко распадается на исходный мономер:



Дициклопентадиен служит, кроме того, сырьем для производства инсектицидов, быстросохнущих масел, пластификаторов, трансполипентамерного каучука, используется для синтеза хлорпроизводных ненасыщенных кислот, идущих для получения полиэфиров.

На рис. 10.10 изображена схема выделения циклопентадиена из пиролизной фракции по способу фирмы Erdöl Chemie (ФРГ). Углеводородное сырье поступает в реактор первичной димеризации 1, в котором при 100 °С в течение 5–14 ч (в зависимости от содержания циклопентадиена) циклопентадиен димеризуется в дициклопентадиен. В этих условиях скорости димеризации изопрена и содимеризации изопрена с циклопентадиеном на порядок ниже, чем скорость димеризации циклопентадиена. Соответствующие реакции пиперилена протекают

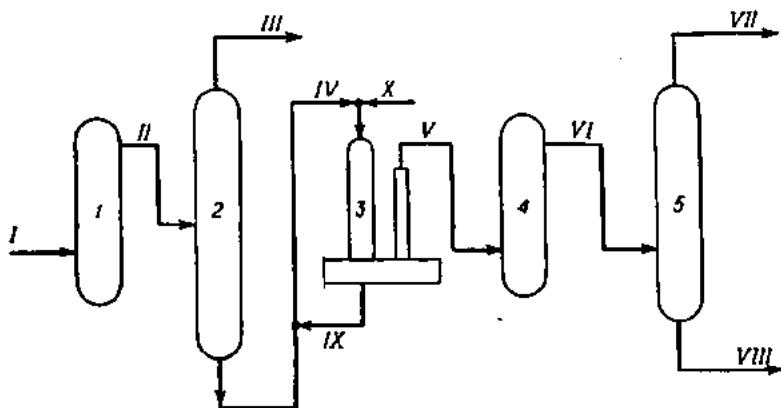


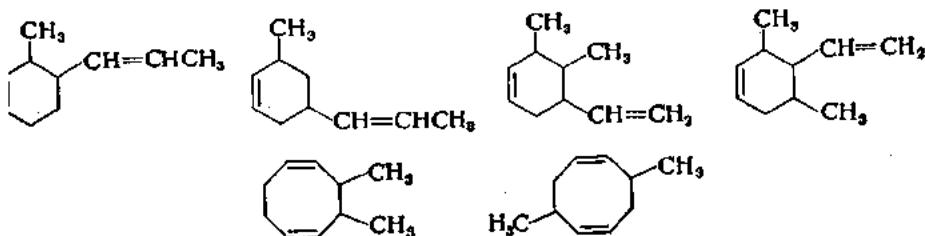
Рис. 10.10. Схема выделения циклопентадиена из пиролизной фракции:

1 — реактор первичной димеризации; 2 — ректификационная колонна; 3 — пиролизная печь; 4 — реактор вторичной димеризации; 5 — ректификационная колонна;
I — фракция C₄; II — фракция C₄ и продукты димеризации; III — фракция C₄, освобожденная от циклопентадиена; IV — дициклопентадиен; V — циклопентадиен; VI — дициклопентадиен-сырец; VII — фракция легких углеводородов; VIII — товарный дициклопентадиен; IX — непревращенный дициклопентадиен; X — фракция C₄-парафинов.

с еще меньшей скоростью. Поскольку димеризация циклопентадиена сопровождается выделением тепла (77,3 кДж/моль), в реакторе тщательно регулируется температура. Нагретая реакционная смесь поступает в ректификационную колонну 2, где дициклопентадиен отделяется от остальной части фракции C₄. Затем дициклопентадиен направляется в реактор пиролиза 3 (температура 170 °С), в который одновременно поступает нагретая до 250 °С фракция парафиновых углеводородов C₅. Пары пиролиза пропускаются через реактор вторичной димеризации 4, а непревращенный димер поступает в рецикл. Продукт вторичной димеризации отделяется в колонне 5 от легких углеводородов. В результате получают дициклопентадиен 96—98%-ной степени чистоты с выходом 90—96% в расчете на мономер, содержащийся в исходном сырье. Большая чистота димера может быть достигнута при увеличении числа циклов «пиролиз — димеризация». Полученный дициклопентадиен может храниться неограниченное время.

При дегидрировании изопентана в изопрен образуется в заметных количествах побочный продукт — пиперилен (1,3-пентадиен). Димеры пиперилена применяются для синтеза ценных технических продуктов. Димеризация позволяет утилизировать пиперилен, не подвергая его при этом тщательной очистке. При димеризации пиперилена образуется смесь четырех структурных изомеров —

производных циклогексена и двух изомеров — производных циклооктадиена:



Каждое из этих соединений может существовать в виде двух геометрических изомеров. Основную часть продуктов димеризации (90—95%) составляют производные циклогексена. Все димеры образуются главным образом из *транс*-пиперилена.

В промышленности реализовано два метода димеризации пиперилена — термический и катализитический. В обоих случаях в качестве сырья используется не чистый пиперилен, выделение которого связано с большими трудностями, а технические фракции C₅, содержащие 70—80% пиперилена, 1—2% изопрена, 0,3% циклопентадиена и изоамилены (остальное). Термическая циклодимеризация пиперилена проводится при температуре 260—280 °С и давлении 7,5—8 МПа. В этих условиях селективность реакции сравнительно невелика и в реакционной массе содержится значительное количество побочных продуктов.

Более перспективен процесс катализитической димеризации пиперилена в жидкой фазе в присутствии твердого катализатора — кислоты Льюиса, осажденной на носитель. Процесс проводится при температуре 170—180 °С и давлении около 2,5 МПа. Объемная скорость подачи пиперилена 1,0—1,5 ч⁻¹. В этих условиях степень превращения пиперилена за проход составляет 33—36%, выход димеров из преобразленный пиперилен достигает 98—99%, производительность 1 кг катализатора приблизительно равна 425—430 кг димеров в час. Активность катализатора сохраняется практически постоянной в течение 1,5—2 месяцев и полностью восстанавливается при окислительной регенерации.

Основной недостаток всех процессов с участием пиперилена — образование смелообразных термополимеров на стадии подогрева сырья, приводящее к забивке трубного пространства испарителя.

Термическая содимеризация циклопентадиена и 1,3-бутадиена реализована в промышленности для получения винилнорборнена. Последний служит сырьем для производства этилиденнорбориена — третьего сомономера термополимеров — этилен-пропилен-диеновых каучуков (СКЭПТ).

Выпуск тройных сополимеров этилена, пропилена и диена составляет 95% в мировом производстве этилен-пропиленовых эластомеров. В качестве третьего компонента термополимера помимо этилиденнорборнена используются дициклопентадиен, 1,4-гексадиен и метилтетрагидроинден. Но этилиденнорборнен превосходит другие диены по основным показателям эффективности сомономера — по скорости вхождения диена в полимерную цепь при сополимеризации и времени вулканизации резиновых смесей.

Этилиденнорборнен легко получается при изомеризации винилнорборнена в присутствии основных катализаторов — щелочных металлов или их аминов в аммиачном растворе и на носителях:

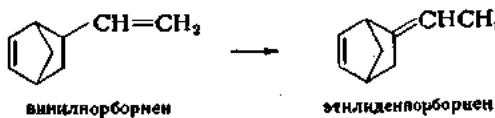
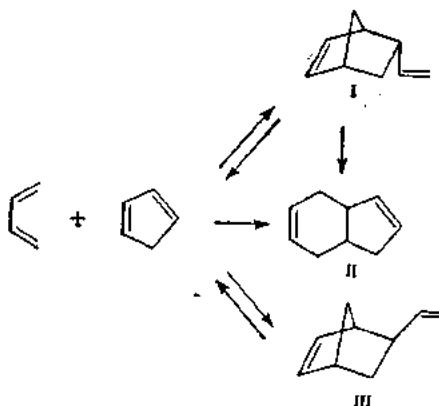


Схема термической содимеризации циклопентадиена с 1,3-бутадиеном для получения винилнорборнена может быть представлена в следующем виде:



В продуктах реакции — эндо-изомер (I) (винилнорборнен), экзо-изомер (III) и тетрагидроинден (II).

Важное практическое значение имеют синтезы с участием одного из самых активных диенофилов — маленинового ангидрида. В промышленности реализованы процессы конденсации маленинового ангидрида с 1,3-бутадиеном, циклопентадиеном и пипериленом. Обычно эти реакции проводятся на периодических установках производительностью 5—10 тыс. т аддукта в год в присутствии растворителя (чаще всего бензола).

Продукты конденсации маленинового ангидрида с 1,3-бутадиеном и циклопентадиеном (тетрагидрофталевый и эндо-метилентетрагидрофталевый ангидриды) широко используются для получения пластификаторов синтетического каучука, мочевиноформальдегидных и меламиноформальдегидных смол. Оба ангидрида заменяют фталевый ангидрид в производстве алкидных смол, причем образуются смолы лучшего качества.

Для производства тетрагидрофталевого ангидрида используется бутадиен 98%-ной чистоты с содержанием перекисей менее 0,001% и малениновый ангидрид 99,5%-ной чистоты, содержащий менее 0,09% малениновой кислоты. Для предотвращения полимеризации бутадиена в сырье вводится ингибитор (чаще всего пирокатехин) в количестве 0,008—0,012%. Малениновый ангидрид растворяется в бензole, затем в реактор постепенно поступает при нагревании до 100 °C бутадиен. Полученный аддукт кристаллизуется и отделяется от бензола. Выход тетрагидрофталевого ангидрида практически полный по обоим компонентам сырья.

Аналогичным образом проводится конденсация маленинового ангидрида с циклопентадиеном и пипериленом, содержащимися в технической фракции С₈.

Онищенко А. С. Диеновый синтез. М., Изд. АН СССР, 1963. 650 с.
Hahn A., Roche M. Ind. petrole Eur., 1972, v. 40, № 429, p. 41—45.

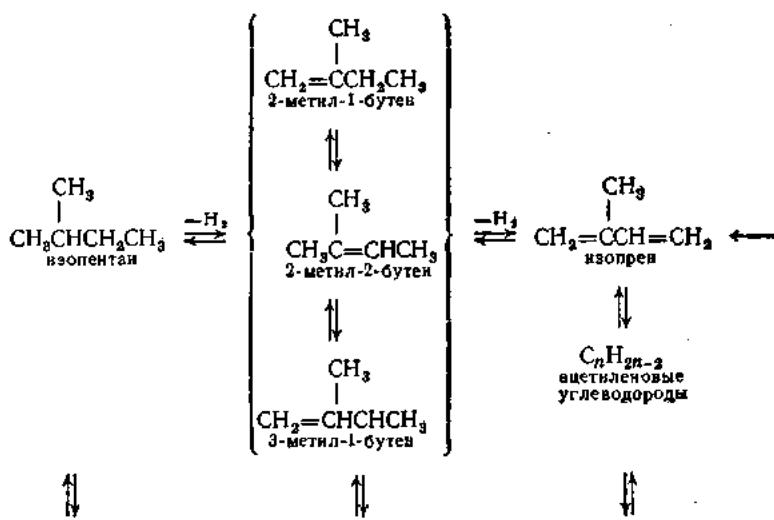
11. ПРОИЗВОДСТВО ОСНОВНЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

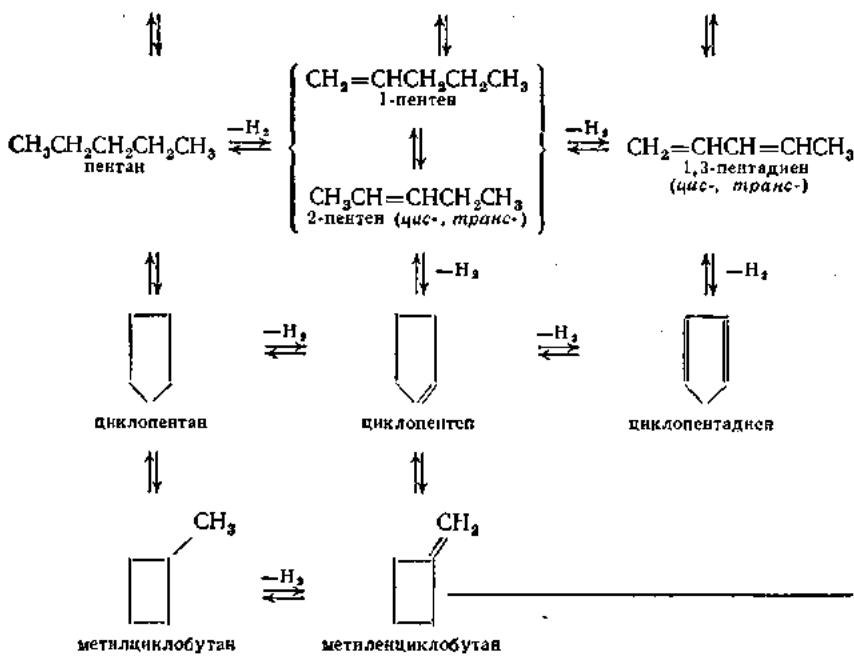
11.1. Получение дивинила и изопрена катализитическим дегидрированием бутана и изопентана

Катализитическое дегидрирование — наиболее простой метод получения диенов C_4 и C_5 , поскольку молекулы бутана и изопентана обладают готовым углеродным скелетом соответственно дивинила и изопрена, и весь механизм сводится к отщеплению двух молекул водорода.

Однако на практике реализация этого метода встретила целый ряд трудностей. Прежде всего, при дегидрировании алканов C_4 — C_5 существенную роль играют термодинамические ограничения (см. гл. 2), вследствие чего получить целевой диен в одну стадию с технически приемлемым выходом в обычных условиях практически невозможно, и лишь с помощью специальных приемов (использование вакуума, сопряженное или окислительное дегидрирование) выход диена может быть поднят до требуемого уровня. Второй принципиальный недостаток метода дегидрирования в любом его варианте — это сложность выделения целевого продукта. При дегидрировании, как правило, образуется практически весь возможный ассортимент низкокипящих углеводородов с одинаковым числом С-атомов (алканы, алкены, алкадиены, алкины, циклические и разветвленные структуры и т. д.).

Ниже представлены основные превращения, сопровождающие реакцию дегидрирования изопентана в изопрен:





В результате для выделения как дивинила, так и изопрена требуемого качества необходимо применение сложных и энергоемких систем хемосорбции или экстрактивной ректификации и т. д. Тем не менее метод дегидрирования, особенно в его наиболее современных вариантах (окислительное дегидрирование со связанным кислородом), остается одним из важнейших методов получения мономеров для СК. Учитывая, что технологические процессы дегидрирования бутана в дивинил и изопрена в изопрен (а также изобутана в изобутилен) аналогичны, эти методы будут рассмотрены совместно.

Существенно отметить, что показатели процессов, протекающих на современных промышленных установках, особенно процесса конверсии исходных углеводородов, весьма мало отличаются от результатов термодинамических расчетов.

Двухстадийный процесс

Работы по катализитическому дегидрированию алканов C_4-C_5 , в соответствующие алкены, главным образом бутана в бутены нормального строения, были начаты в США в 20-х гг. Первоначальной задачей исследований в этой области было получение сырья для производства высокooктановых алкилатов. Несколько позднее были развернуты работы по получению диенов — дивинила, а затем изопрена. В СССР фундаментальные исследования в этой области проводили Лебедев, позднее Шуйкин, Баландин, Казанский, Мамедалиев и др. Разработка технологических схем процесса катализитического дегидрирования осуществлялась во ВНИИОlefин, ИНХП АН АзССР, ВНИИСКе и в НИИМСКе. В настоящее время в СССР эксплуатируется целый ряд промышленных установок двухстадийного дегидрирования бутана и изопентана, а также изобутилена. За рубежом реализовано лишь двухстадийное получение дивинила.

Первая стадия дегидрирования алканов C_4 — C_6 заключается в превращении их в соответствующие алкены, а вторая — это процесс получения дивинила и изопрена.

Дегидрирование изобутана в изобутилен. Эффективные катализаторы для превращения низших алканов в алкены — это окислы металлов VI группы, способные к активированной адсорбции водорода при повышенных температурах. На практике наибольшее распространение получили катализаторы на основе окиси хрома, нанесенной на окись алюминия. Наиболее активна аморфная форма окиси трехвалентного хрома Cr_2O_3 , содержащая некоторое количество соединений шестивалентного хрома. Роль окиси алюминия помимо основной функции носителя заключается в тормозящем действии на процесс кристаллизации окислов хрома, приводящий к потере активности катализатора. Кислотная функция окиси алюминия, наличие которой ускоряет реакции изомеризации и крекинга, подавляется добавлением небольших количеств щелочных металлов, в частности окиси калия. В некоторых случаях катализаторы дегидрирования алканов C_4 — C_6 промотируются редкоземельными элементами, например Nd_2O_3 , уменьшающими период «разработки». Катализаторы на основе окиси алюминия неустойчивы к действию влаги, поэтому распространенный прием повышения степени превращения (и селективности) за счет снижения парциального давления углеводородов при разбавлении сырья водяным паром в данном случае неприменим.

На практике дегидрирование алканов C_4 и C_6 осуществляется как в стационарном, так и в подвижном слое катализатора. Так, в процессе дегидрирования бутана фирмы Phillips применяются реакторы с неподвижным слоем промотированного алюмохромового катализатора, содержащего 20% (масс.) Cr_2O_3 . Катализатор смешивается с инертным разбавителем — теплоносителем, который аккумулирует теплоту регенерации катализатора (выжига кокса) и, выделяя его на стадии контактирования, компенсирует эндотермический тепловой эффект (см. ниже процесс фирмы Howdry). Очевидно, что из-за частой смены циклов контактирования и регенерации требуется создание системы из нескольких реакторов, работающих попеременно.

На советских промышленных установках по дегидрированию изобутана, бутана и изопентана применяются аналогичные по конструкции системы с псевдоожженным (кипящим) слоем мелкозернистого алюмохромового катализатора К-5. Некоторые физико-механические показатели промышленного катализатора приведены ниже (см. также т. I, гл. 6):

Насыпная плотность, кг/м ³	1000—1400
Индекс прочности при истирании на механической мельнице	Не менее 72
Фракционный состав, % (масс.):	
частицы с размером менее 60 мкм	65—80
от 60 до 100 мкм	15—20
от 100 до 400 мкм	4—12
от 400 до 1500 мкм	0,5—1,5

Технологическая схема установки изображена на рис. II.1. Сыре поступает в испаритель I и далее в печь 2, пройдя предварительно закалочные змеевики рецикатора 4. Из печи выходят пары с температурой 500—550 °С. Пары углеводородов подаются в нижнюю часть реактора и с высокой скоростью поднимаются вверх, проходя слой катализатора. Во избежание образования избирательных потоков верхняя часть реактора может быть секционирована с помощью провальных тарелок (о конструкции реактора см. т. I, гл. 3). Необходимое для протекания реакции количество теплоты подводится с потоком нагреветого регенерированного катализатора из регенератора 5. Реактор и регенератор соединены двумя U-образными трубопроводами, по одному из которых зауглероженный катализатор выводится из реактора в регенератор, а по другому — возвращается регенерированный катализатор. Транспортирование катализатора в регенератор осуществляется потоком воздуха, а в реактор — парами исходного углеводорода или азотом. В регенераторе, помимо выжига кокса, протекают процессы окисления хрома, а также десорбции продуктов регенерации (CO , CO_2 , H_2O) с поверхности катализатора. С целью более полного сгорания кокса, а также частичного восстановления хрома в регенератор подается топливный газ. Регенератор также

обычно секционируют решетками. Некоторые показатели режима работы реакторного блока приведены ниже:

Peaktor

Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	100—300
Температура, °С	550—620
Давление в верхней части, МПа	0,16—0,17
Плотность кипящего слоя катализатора, кг/м ³	750

Регенератор

Объемная скорость подачи, ч ⁻¹	
азота на десорбцию	100
углеводородного газа	125
Температура, °С	610—650
Плотность кипящего слоя катализатора, кг/м ³	750

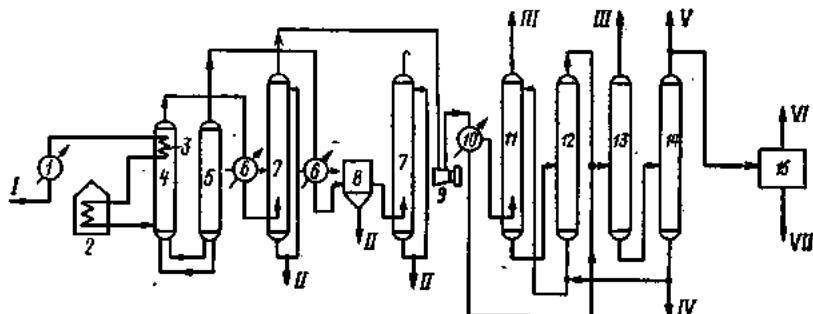


Рис. 11.1. Схема дегидрирования алканов C_4 и C_5 в соответствующие алкены в псевдоожженном слое катализатора К-5.

1 — испаритель; 2 — печь; 3 — закалочные змеевики; 4 — реактор; 5 — регенератор; 6 — котлы-utiлизаторы; 7 — скруббер; 8 — электрофильтр; 9 — турбокомпрессор; 10 — конденсатор; 11 — абсорбер; 12 — десорбер; 13, 14 — колонны отгонки низко- и высококипящих примесей соответственно; 15 — узел экстрактивной ректификации; I — сырье; II — отработанный катализатор; III — топливный газ; IV — углеводороды C_4-C_{11} ; V — крашебутан-изобутановая фракция; VI — возвратный бутан (изопентан); VII — бутеновая (изоацетиленовая) фракция.

Контактный газ из реактора 4 направляется в котел-утилизатор 6 для получения вторичного пара, а затем для улавливания катализаторной пыли и дальнейшего охлаждения—в скруббер 7, орошающий водой. Катализаторный шлам выводится из системы, а охлажденный и промытый контактный газ направляется на дальнейшую переработку. Дымовые газы из регенератора 5 также проходят котел-утилизатор, предварительно освобождаются от основной доли катализаторной пыли в электрофильтре 8, в котором эта пыль оседает под влиянием электростатического поля, затем проходят через скруббер и выбрасываются в атмосферу.

Для восполнения потерь и поддержания активности к циркулирующему в системе катализатору ежесуточно добавляется свежий, в количестве 0,8—1,0% от массы пропущенного сырья.

Очищенный контактный газ поступает во всасывающий коллектор турбокомпрессора 9, давление нагнетания которого составляет около 0,5 МПа. Скомпримированный газ подается в систему конденсации 10, где в качестве хладагента последовательно применяются вода и кипящий пропан.

Нескondенсированный продукт направляется в абсорбер 11, где основное количество растворенных углеводородов C_4 и C_5 извлекается с помощью смеси углеводородов C_4-C_{12} . Растворенные углеводороды C_4-C_5 отгоняются в десорбере 12 и в смеси со сконденсированным продуктом из конденсатора 10 поступают на систему ректификационных колонн 13 и 14. В колоннах из продукта дегидрирования отгоняются низко- и высококипящие примеси (последние добавляются

к циркулирующему абсорбенту для компенсации его потерь). Если дегидрированию подвергается изобутан, то товарная изобутан-изобутиленовая фракция выводится из верха колонны 14. Продукты дегидрирования бутана или изопентана направляются на блок экстрактивной ректификации для выделения соответствующей олефиновой фракции.

Основные показатели процесса дегидрирования алканов C_4 и C_5 на катализаторе К-5 приведены в табл. 11.1. При степени превращения исходного углеводорода 41–48% селективность по изобутилену превышает 80% (масс.). Несколько более низкий выход бутенов и изоамиленов связан с тем, что при получении этих олефинов образуется также 5–7% соответствующего диена. Следует отметить, что в СССР разработан несколько более эффективный катализатор дегидрирования алканов ИМ-2201. Так, при большой объемной скорости подачи бутана в реактор (до 400 ч^{-1}) этот катализатор обеспечивает селективность до 79% (масс.).

Получение дивинила и изопрена. Реакционные смеси дегидрирования олефинов C_4 и C_5 более чувствительны к воздействию высоких температур, чем продукты первой стадии. Поэтому для сохранения достаточно высокой селективности образования целевых продуктов на практике приходится прибегать к снижению парциального давления углеводородов за счет применения разбавителей или вакуума.

Катализаторы дегидрирования алканов C_4 – C_5 , условно можно разбить на две группы — окисные и фосфатные. Типичные представители первой группы — это катализаторы на основе окисей хрома и алюминия с добавкой окисей калия или магния, аналогичные описанным выше. Недостатком этих катализаторов является их неустойчивость к воздействию влаги или водяного пара, поэтому исключается возможность применения воды для снижения парциального давления углеводородов. К этой же группе катализаторов относятся контакты на основе окиси железа, разработанные фирмой Shell. Содержание Fe_2O_3 в этих катализаторах составляет от 20 до 70%. К числу других компонентов относятся окиси хрома, магния, калия и т. д. Окисные железные катализаторы не чувствительны к действию водяного пара, обеспечивают селективность по диену до 70–80%. Отечественный катализатор К-16у [25% (масс.) Fe_2O_3 , 52% (масс.) Cr_2O_3 , 23% (масс.) ZnO , добавки Co и Si] до настоящего времени используется в промышленности для дегидрирования бутенов*. Однако наибольшее распространение получили катализаторы второй группы, состоящие из фосфатов металлов I, II и III групп. Один из первых катализаторов этого типа, предложенный фирмой Dow Chemical, представляет собой сложный фосфат кальция и никеля, состав которого приближенно выражается формулой $\text{Ca}_8\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$. Контакты фирмы Dow содержат также небольшие добавки Cr_2O_3 . Окисные фосфатные катализаторы эксплуатируются в стационарном слое, при довольно частом чередовании циклов контактирования и регенерации. Дегидрирование ведут при разбавлении сырья водяным паром (18–20 моль H_2O на 1 моль олефина), при 600–650 °C. В этих условиях на промышленной установке конверсия бутенов составляет 35% при селективности 86–88% (масс.); для изоамиленов соответствующие величины равны 47 и 75%. К данной группе относится и советский промышленный хром-кальций-фосфатный катализатор (КНФ), применяемый для дегидрирования как бутенов, так и метилбутенов (изоамиленов)*.

На рис. 11.2 изображена технологическая схема процесса дегидрирования бутенов и изоамиленов в стационарном слое катализатора КНФ. Сыре, в качестве которого используется смесь прямой и возвратной алкановых фракций, испаряется в испарителе 1 и поступает в конвекционную часть пароперегревательной печи 2, где нагревается до 500 °C. В радиантной части печи одновременно с этим происходит перегрев водяного пара, используемого для разбавления сырья при контактировании. Пар перегревается до 750–800 °C. Оба потока смешиваются на входе в реактор 3.

Дегидрирование алканов C_4 и C_5 осуществляется на таблетированном катализаторе КНФ в реакторах со стационарным слоем, причем два реактора объединены в один блок для обеспечения чередования циклов контактирования и

* Характеристика этого катализатора приведена в т. I, гл. 6.

Основные показатели различных вариантов технологии каталитического дегидри

Показатели	Дегидрирование изобутана в изобутилеках	Двухстадийное дегидрирование			
		I стадия		II стадия	
		<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	изо-C ₄ H ₁₂	<i>n</i> -C ₄ H ₈	изо-C ₆ H ₁₀
Температура, °С		580— 620	570— 600	550— 610	600— 650
Давление, МПа	0,1—0,2	0,1—0,2	0,1—0,2	0,1—0,2	0,1—0,2
Мольное разбавление водяным паром C ₄ H _m : H ₂ O	Нет	Нет	Нет	1 : 20	1 : 20
Степень превращения за проход, % (масс.)	44—48	41—43	43—45	39—47	38—42
Селективность, % (масс.)					
по алканам	77—82	72—76	68—74	—	—
по дивинилу (изопрену)	—	6—7	4—5	85	82—84
Выход дивинила (изобутилена, изопрена), % (масс.)	35—40	2—3	2—3	33—40	31—35
к исходному сырью					
Катализатор	K-5	K-5	K-5	KНФ	KНФ

* Разбазитель №.

** B % (06.).

окислительной регенерации. Смесь сырья с перегретым водяным паром поступает в один из реакторов 3, где процесс дегидрирования протекает при 550—650 °С. Для уменьшения количества кокса, отлагающегося на поверхности катализатора,

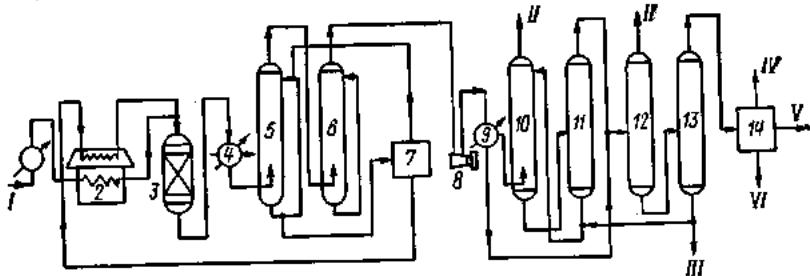


Рис. 11.2. Схема дегидрирования бутенов и изоамиленов в стационарном слое катализатора КНФ:

1 — испаритель; 2 — пароперегревательные печи; 3 — реакторный блок; 4 — котел-утилизатор; 5, 6 — масляный и водный скруббера соответственно; 7 — отстойник; 8 — турбокомпрессор; 9 — конденсатор; 10 — абсорбер; 11 — десорбер; 12, 13 — колонны отгонки низко- и высококипящих примесей соответственно; 14 — узел экстрактивной

I — сырье; *II* — топливный газ; *III* — углеводороды C_6-C_{12} ; *IV* — возвратные олеофракции; *V* — дивинил (изопрен); *VI* — примеси.

а также с целью предотвращения местных перегревов в ходе регенерации, катализатор смешивается с инертным теплоносителем. Регенерация осуществляется путем подачи смеси воздуха с нагретым насыщенным водяным паром. Срок службы катализатора КНФ превышает 5000 ч.

Таблица 11.1

рования углеводородов C_4 и C_5 (получение изобутилена, ливинила и изопрена)

Одностадийное дегидрирование под вакуумом (процесс фирмы Нью-Ингус)		Окислительное дегидрирование (лабораторные или пилотные установки)				
		с водой		со связанным кислородом		
$n\text{-}C_4\text{H}_{10}$	$изо\text{-}C_5\text{H}_{12}$	$n\text{-}C_4\text{H}_{10}$	$изо\text{-}C_5\text{H}_{12}$	$n\text{-}C_4\text{H}_{10}$	$n\text{-}C_4\text{H}_8$	$изо\text{-}C_5\text{H}_8$
650—700	550—650	550	520	550—650	480	410
0,02— 0,03	0,02— 0,03	0,1—0,2	0,1—0,2	0,1—0,2	0,1—0,2	0,1—0,2
Нет	Нет	1 : 5 *	1 : 5 *	1 : 5— 1 : 15	1 : 1—1 : 6	1 : 20
23—24	30	93—97	76	60—80	78—80 **	71,6—73,5
—	—	30—35	60—65	Выше 50	90—95	86,5
50—60	52	53—56	17	30—40	70—75	62—64
11—13	15	50	13	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—

Для обеспечения максимальной эффективности работы длительность рабочего цикла составляет 15 мин. Продолжительность операций (в мин), из которых складывается полный цикл: контактирование — 15; первая продувка — 2; регенерация — 11; вторая продувка — 2.

Ввиду большого числа переключений потоков, за сравнительно короткий промежуток времени, с цикла контактирования на цикл регенерации и обратно все операции выполняются автоматически с помощью электронно-логического устройства. На трубопроводах агрегата смонтированы быстродействующие задвижки с пневмо- или гидроприводом.

Установки оборудованы системой сигнализации и блокировки.

Каждый реактор снабжен котлом-utiлизатором 4, пройдя который контактный газ дополнительно охлаждается и очищается в системе из двух скрубберов 5 и 6, первый из которых орошается дизельным топливом (солярным маслом), а второй — водой. В скрубберах полностью конденсируется водяной пар, появившийся в реакторе в качестве разбавителя-теплоносителя. Поскольку водный конденсат не содержит практически никаких примесей, кроме следов углеводородов и карбонильных соединений, он после отделения от органической фазы в отстойнике 7 возвращается в систему для последующего испарения и использования при контактировании.

В то время когда в один реактор подается сырье, другой находится на регенерации. Газы регенерации, пройдя систему рекуперации тепла и охлаждения, выбрасываются в атмосферу (на рис. 11.2 регенерационная линия не показана).

Охлажденный и очищенный контактный газ перерабатывается по технологии, принятой для первой стадии процесса. После выхода из скруббера 6 контактный газ сжимается в компрессоре 8 и конденсируется в конденсационной системе 9. Несконденсировавшиеся углеводороды дополнительно извлекаются в блоке абсорбер-десорбер 10 и 11. Абсорбентом служат углеводороды $C_6\text{--}C_{12}$, образующиеся в качестве побочных продуктов. Суммарный сжиженный поток направляется на колонны 12 и 13 для предварительного отделения от низко- и высококипящих примесей. Далее продукт поступает на блок экстрактивной ректификации, где происходит четкое отделение целевого диена от алкановой фракции,

возвращаемой на дегидрирование, и сопутствующих примесей. Для выделения дивинила в прошлом широкое распространение получил метод хромсорбции аммиакатами меди (см. т. I, гл. 5). В случае дегидрирования изоамиленов основной примесью является пиперилеп, количество которого достигает 14—16% (в расчете на товарный изопрен).

Основные показатели процесса дегидрирования бутенов и изоамиленов на катализаторе КНФ приведены в табл. 11.1. Конверсия алканов составляет в среднем 40—45% при селективности по диену около 85% (масс.). По аналогичной технологии осуществляется разработанный фирмой Shell (США) процесс дегидрирования изоамиленов, выделяемых из C_5 -фракций пиролиза нефтепродуктов.

Одностадийный процесс

Выше уже отмечалось, что снижение парциального давления углеводородов C_4 и C_5 при их дегидрировании теоретически должно приводить к существенному повышению выхода целевого диена. Так, термодинамический расчет показывает, что если при атмосферном давлении максимально возможное количество изопрена в продуктах дегидрирования изопрена при 600 °C составляет всего лишь около 10%, то при давлении 0,02 МПа эта величина превышает 30%. Важность этого результата становится еще более очевидной, если учесть сложность и энергоемкость системы разделения алкан-алкен-алкадиеновых смесей. Но несмотря на то, что и с практической точки зрения осложнено как сооружение, так и эксплуатация промышленной установки, работающей при высокой температуре под вакуумом, параллельно с разработкой дегидрирования при атмосферном давлении во многих странах велись исследования в направлении создания технологии дегидрирования при пониженном давлении. Было найдено, что алюмохромовые катализаторы, успешно применяющиеся для дегидрирования алканов и алkenов, весьма эффективны и при работе под вакуумом. Технически приемлемый выход диенов наблюдается при использовании как стационарного, так и псевдоожиженного слоя катализатора. Естественно, что в соответствии с результатами термодинамического расчета, продукты реакции содержат как непревращенный алкан, так и довольно значительное количество олефинов. Однако в этом случае не требуется выделять все эти вещества в чистом виде: после выделения диена продукты дегидрирования практически полностью возвращаются в реакторныйузел.

Из числа зарубежных модификаций процесса одностадийного дегидрирования наибольшую известность приобрел метод фирмы Houdry. Большое число промышленных установок этой фирмы для получения дивинила из бутана, начиная с 1945 г., успешно эксплуатируется в ряде стран Европы, Америки и Азии. Имеются коммерческие предложения фирмы и по одностадийному дегидрированию изопентана, причем технология получения дивинила и изопрена практически идентичны.

В процессе фирмы Houdry дегидрирование алканов C_4 и C_5 осуществляется в стационарном слое таблетированного алюмохромового катализатора, с периодической регенерацией последнего нагретым воздухом. Катализатор содержит около 20% Cr_2O_3 и до начала работы активируется путем обработки водяным паром при 760 °C в течение 10—20 ч. Характерной особенностью метода является сбалансированный тепловой режим циклов контактирования и регенерации, поддерживаемый на заданном уровне практически без всякого притока теплоты извне*. Количество теплоты, выделяемое при окислительной регенерации катализатора и затраченное на его нагрев, точно соответствует расходу теплоты, требующейся для обеспечения протекания дегидрирования. Для более полной взаимной компенсации экзо- и эндотермического тепловых эффектов катализатор разбавляется инертным теплоносителем, также аккумулирующим теплоту. Описанный прием позднее был использован в целом ряде процессов.

* В отличие от сходного процесса дегидрирования алканов на катализаторе КНФ (см. выше), в процессе Houdry исключена подача перегретого водяного пара.

Технологическая схема одностадийного дегидрирования алканов C_4 и C_6 по методу фирмы Houdry изображена на рис. 11.3. Сырье (свежий алкан в смеси с возвратной алкан-алкеновой фракцией) поступает в испаритель I. Пары перегреваются в печи 2 и направляются в один из параллельно работающих реакторов 3. Процесс протекает при $550\text{--}700^\circ\text{C}$, остаточном давлении $21,3\text{--}27,9\text{ кПа}$ и объемной скорости жидкого сырья $1,5\text{--}3,5\text{ ч}^{-1}$. Продолжительность полного цикла в каждом реакторе составляет 20 мин, из которых 8 мин затрачиваются на контактирование, 8 мин — на регенерацию и по 2 мин на продувку системы между основными операциями. Нагрев воздуха, подаваемого на регенерацию, осуществляется во второй печи 2. Поскольку каждая технологическая линия обычно содержит три реактора, то реакторный блок работает практически не прерывно.

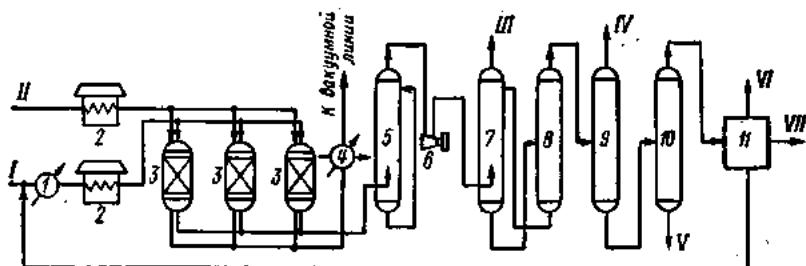


Рис. 11.3. Схема одностадийного дегидрирования алканов C_4 и C_6 под вакуумом (метод фирмы Houdry):

I — испаритель; 2 — пароперегревательные печи; 3 — реакторы; 4 — котел-утилизатор; 5 — скруббер; 6 — компрессор; 7 — абсорбер; 8 — десорбер; 9, 10 — колонны отгонки низко- и высококипящих примесей соответственно; 11 — узел экстрактивной ректификации; I — сырье; II — воздух; III, IV — топливный газ; V — углеводороды $C_4\text{--}C_{12}$; VI — примеси; VII — целевой днев.

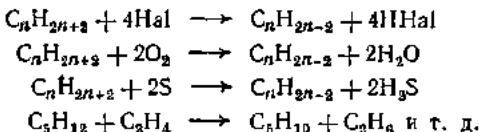
Оставшаяся после нагрева контактной массы теплота регенерации рекуперируется в котле-утилизаторе 4, после чего газы регенерации через пароэжекционную установку выбрасываются в атмосферу. Схема переработки контактного газа практически не отличается от уже описанных выше схем. Углеводородный поток проходит через масляный скруббер 5, затем компримируется и освобождается от неконденсируемых газообразных продуктов в системе абсорбер-десорбер 7 и 8. Сжиженный продукт отгоняется от легких и тяжелых примесей на колоннах 9 и 10 и направляется на узел экстрактивной ректификации 11. Основные показатели процесса приведены в табл. 11.1. Выход целевого днева на пропущенное сырье в процессе Houdry составляет 12—15%, что примерно соответствует суммарным показателям двухстадийного процесса. Селективность превращения по дивинилу равна 50—60% (масс.), а по изопрену около 52%.

В СССР процесс одностадийного дегидрирования под вакуумом отработан на опытно-промышленной установке НИИМСКА с объемом реактора 3 м³.

11.2. Получение дивинила окислительным дегидрированием углеводородов C_4 и C_5

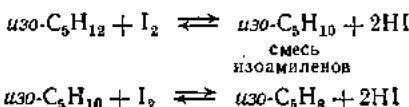
Существенным препятствием для повышения производительности установок по дегидрированию алифатических углеводородов являются условия термодинамического равновесия, при которых степень превращения сырья за проход, как правило, не превышает 40—45%. Наиболее эффективно термодинамические ограничения преодолеваются в случае необратимой реакции между образующимся продуктом и специально подбиаемым реагентом. Так, для связывания выделя-

ющегося при дегидрировании водорода предложено использовать галогены, кислород, серу или даже реакции гидрирования с более благоприятными условиями равновесия:



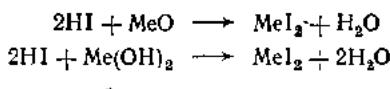
Два первых превращения, в которых на той или иной стадии участвует кислород, получили название реакций окислительного дегидрирования.

В 60-х гг. во многих странах интенсивно развивались исследования в области окислительного дегидрирования бутана и изопентана в присутствии иода, например:

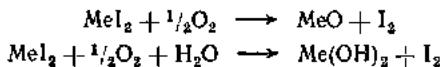


Хотя приведенные реакции обратимы, их равновесие существенно сдвинуто в сторону продукта дегидрирования.

Наиболее важной задачей является создание надежных методов рекуперации и рециркуляции иода, стоимость которого в десятки раз превосходит стоимость мономеров. Эффективное решение этой задачи заключалось в практически необратимом акцептировании HI в зоне реакции окисями или гидроокисями щелочных металлов



с последующей регенерацией иодированного акцептора кислородом



Выделяющийся иод одновременно играет роль инициатора в системе цепных реакций, приводящих к образованию соответствующего диена. Непрореагировавшие пары HI поглощаются на выходе из реактора аммиачной водой, причем образующийся иодистый аммоний при нагревании распадается на исходные вещества.

В табл. 11.1 приведены основные показатели укрупненной пилотной установки при дегидрировании в присутствии иода бутана и изопентана. В качестве акцептора в первом случае применялась окись марганца, нанесенная на силикагель, а во втором — смесь Na_2O и K_2O на алюмосиликате. Показатели процесса получения дивинила существенно превосходят соответствующие показатели как двухстадийного, так и одностадийного (вакуумного) дегидрирования. Худшие результаты наблюдались в случае дегидрирования изопентана (преимущественно образовывались изоамилены). По-видимому, перспективы промышленной реализации метода полностью зависят от показателей системы улавливания и рекуперации иода.

Другим направлением окислительного дегидрирования углеводорода является проведение процесса на промышленных цинк-железо-хромовых или кальций-никель-фосфатных катализаторах в присутствии кислорода. При добавлении небольших количеств O_2 механизм процесса в сущности не меняется, т. е. включает стадию образования молекулярного водорода. Однако скорость брутто-реакции возрастает за счет частичного горения последнего, а также в результате уменьшения перепада температур в зоне реакции и частичной регенерации и активации катализатора. В то же время селективность процесса несколько снижается из-за глубокого окисления (горения) некоторого количества целевых углеводородов. В целом эффект от применения указанного присыпки, по-видимому, зависит от типа и состава сырья. Так, работами на полупромышленной установке НИИМСКА показано, что добавка 5–10% (об.) кислорода к бутенам при их

дегидрирования на катализаторе КНФ приводит к увеличению выхода дивинила на 5—8% при незначительном падении селективности. Себестоимость 1 т дивинила при этом снижается на 5—10%.

Наиболее интересное и важное направление интенсификации процессов дегидрирования углеводородов C_4 и C_5 — это окислительное дегидрирование в присутствии связанного кислорода. Необходимое для взаимодействия с водородом количество O_2 выделяется из кристаллической решетки смешанных окисно-металлических катализаторов, причем этот эффект наблюдается в течение некоторого времени и в отсутствие подвода кислорода извне. Особенность механизма заключается в окислении водорода *in situ* *passendi*, т. е. в отсутствие стадии образования молекулярного водорода. Для обеспечения длительной работы катализатора он должен периодически или непрерывно обрабатываться кислородом (воздухом) с целью восстановления активности и выжига кокса. В результате полного окисления выделяющегося водорода, протекающего с весьма высоким экзотермическим эффектом, процесс дегидрирования в целом сопровождается небольшим выделением теплоты, и поэтому не требуется подвода теплоты извне.

Довольно подробно изучена технология окислительного дегидрирования бутенов. Среди большого числа предложенных катализитических систем лучшие результаты получены при использовании катализаторов на основе окисей молибдена и висмута. Эти окиси, взятые по отдельности, обладают низкой активностью, однако в условиях приготовления и эксплуатации взаимодействуют друг с другом с образованием молибдатов висмута. Наибольшей эффективностью обладают катализаторы с атомным отношением $Bi : Mo$, близким к единице. Процесс с использованием висмут-молибденовых катализаторов может осуществляться как в реакторах с неподвижным слоем катализатора (трубчатые), так и в системах с псевдоожиженным слоем. В первом случае в качестве носителя обычно применяется крупнопористый силикагель, а во втором — силиказоль. Для повышения стабильности к катализаторам добавляют небольшие количества соединений фосфора [до 1,5% (масс.) в расчете на P_2O_5].

На практике этот метод реализуется в системе реакторов с движущимся псевдоожиженным слоем катализатора, в которой регенерация и насыщение катализатора кислородом осуществляется вне зоны контактирования. Таким образом, процесс становится взрывобезопасным и, кроме того, уменьшается образование кислородсодержащих побочных продуктов (альдегиды, кислоты, фурановые производные и т. д.).

В табл. 11.1 приведены основные показатели, полученные на опытно-промышленной установке НИИМСКА с реактором диаметром 0,3 и высотой 6 м. Данный вариант дегидрирования бутенов обеспечивает наиболее высокий выход и селективность по дивинилу, причем процесс протекает при сравнительно невысокой температуре, с небольшим разбавлением водяным паром. Выход дивинила на пропущенную смесь бутенов достигает 75%.

На рис. 11.4 изображена технологическая схема промышленной установки окислительного дегидрирования бутенов фирмы Phillips Petroleum в г. Боргер (США). Годовая мощность установки по дивинилу 125 тыс. т. Сыре — фракция бутенов — смешивается с перегретой в теплообменнике 1 смесью воздуха и водяного пара и направляется на контактирование в реактор непрерывного действия 2. Контактный газ охлаждается в теплообменнике и подвергается водной отмывке в колоннах 4 и 5. Промытый и охлажденный контактный газ поступает на систему абсорбционного извлечения дивинила с помощью минерального масла, состоящую из абсорбера 6 и десорбера 7. Десорбированный дивинил конденсируется в теплообменнике и направляется на склад. Ниже представлен материальный баланс (%) основных углеводородных потоков:

	Сыре	«Сырой» дивинил
Углеводороды C_3	0,5	1,5
Бутаны	5,4	5,4
Изобутилен	0,5	0,1
Бутены	90,5	20,0
Дивинил	1,0	63,0
Углеводороды C_6	2,0	4,0
Углеводороды ацетиленовые	0,1	0,15

Фирма Phillips Petroleum подчеркивает, что описанная схема не нуждается в системе компримирования контактного газа.

Несколько менее высокие показатели наблюдаются при окислительном дегидрировании амиленов. В табл. 11.1 приведены результаты, полученные на лабораторной установке с применением фосфор-висмут-молибденового катализатора (13% активной массы на силикагеле) при дегидрировании фракции, содержащей практически только амилены. Известно, что при использовании сырья, содержащего другие углеводороды C_5 , в частности пиперилен и изопрен, а также при проведении процесса в металлических реакторах, показатели несколько ухудшаются. Тем не менее методом окислительного дегидрирования изоамиленов, по-видимому, может быть получен изопрен с наибольшим выходом.

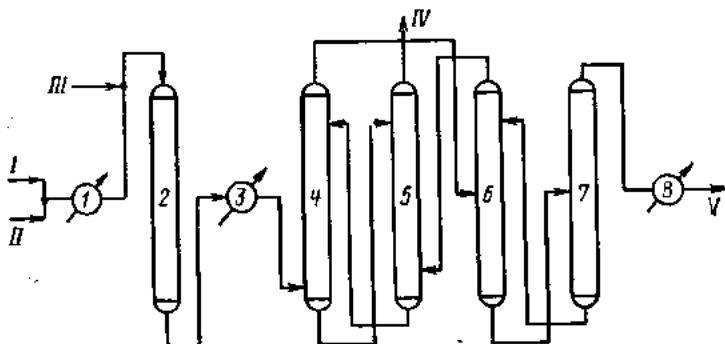


Рис. 11.4. Схема промышленной установки окислительного дегидрирования бутенов (метод фирмы Phillips Petroleum):

1, 3, 8 — теплообменники; 2 — реактор; 4, 5 — колонны водной отмывки; 6 — абсорбер; 7 — десорбер; 7 — воздух; II — водяной пар; III — бутеновая фракция; IV — топливный газ; V — дивинил.

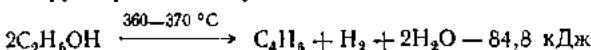
Менее изучен вопрос о возможности использования рассматриваемого метода для дегидрирования алканов. Однако работами НИИМСКА показано, что при использовании смешанных окисных катализаторов — никель-молибденового или магний-молибденового, промотированных оксиями металлов IV группы, а также редкоземельными элементами, выход дивинила при окислительном дегидрировании *n*-бутана составляет 30—40% (см. табл. 11.1). В качестве источника кислорода используется воздух, причем мольное отношение бутана к кислороду равно 0,5—2. Процесс апробирован в опытно-промышленном масштабе. Себестоимость дивинила, полученного рассмотренным методом, примерно на 15% ниже себестоимости этого продукта, получаемого окислительным дегидрированием под вакуумом.

11.3. Получение дивинила из этанола

Метод Лебедева

Синтез дивинила из этанола, разработанный Лебедевым с сотрудниками в 1928 г., был первым промышленным методом получения мономера, на основе которого было впервые в мире создано производство синтетического каучука.

Уравнение брутто-реакции получения дивинила может быть записано в виде:



Из уравнения видно, что суммарная реакция представляет собой сочетание конденсации, дегидрирования и дегидратации. Этим требованиям отвечает пред-

ложенный Лебедевым полифункциональный окисный катализатор, обеспечивающий протекание реакции получения дивинила в одну стадию с технически приемлемым выходом.

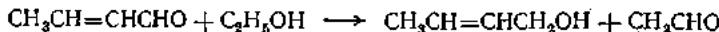
Превращение этанола складывается из следующих реакций:
дегидрирование спирта в ацетальдегид



конденсация ацетальдегида в альдоль с последующим отщеплением воды и образованием кротонового альдегида



восстановление карбонильной группы кротонового альдегида с использованием молекулы этанола в качестве гидрирующего агента (последний при этом превращается в ацетальдегид)



дегидратация кротилового спирта, сопровождающаяся образованием сопряженной системы двойных связей



В качестве побочных продуктов образуется большое число соединений различных классов — углеводороды, спирты, эфиры, альдегиды, кетоны и др. Для производства дивинила пригоден технический этанол — продукт брожения или гидролиза растительных углеводородов, гидратации этилена и т. д.

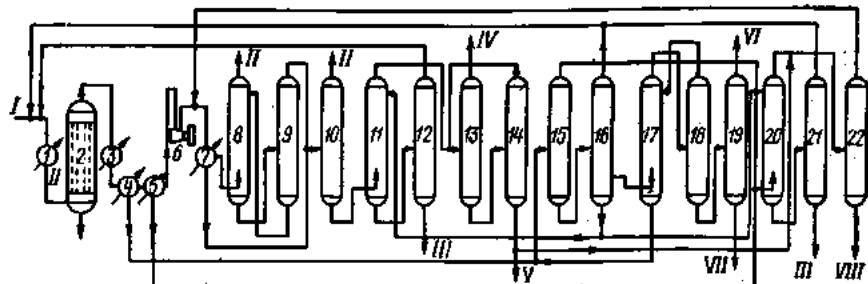


Рис. 11.5. Схема синтеза дивинила из этанола (метод Лебедева):

1 — испаритель-перегреватель; 2 — ретортная печь; 3 — котел-утилизатор; 4, 5 — водяной и рассольный конденсатор соответственно; 6 — вакуум-компрессор; 7 — конденсатор; 8 — абсорбер; 9 — десорбер; 10 — колонна отмычки пикоктильных примесей от дивинила; 11 — колонна водной отмычки дивинила; 12 — колонна выделения ацетальдегида; 13 — колонна выделения дивинила-ректификата; 14 — колонна донсчерпывания дивинила; 15 — колонна выделения эфиро-альдегидной фракции; 16, 21 — колонны выделения спирта-регенератора; 17 — колонна экстракции высших спиртов; 18 — колонна рекуперации экстрагента (пиперилленовой фракции); 19 — колонна ректификации высших спиртов; 20 — колонна выделения альдегидов; 22 — колонна выделения возвратного ацетальдегида;
I — сырье; II — топливный газ; III — сточные воды; IV — дивинил-ректификат; V — пиперилленовая фракция; VI — бутакол; VII — высшие спирты; VIII — углеводороды.

Технологическая схема процесса получения дивинила по методу Лебедева изображена на рис. 11.5. Сырьем служит смесь этанола (с концентрацией около 90%), этанола-регенерата, ацетальдегида, эфиров и небольшого количества воды (так называемая шихта). Сырье испаряется, температура в системе испарителей-перегревателей 1 доводится до 380 °C, после чего пары подаются в ретортную печь 2. Последняя представляет собой аппарат с вертикальными стальными камерами прямоугольного сечения (ретортами), внутри которых помещается катализатор. В стандартной печи находится 16 или 24 реторты. Во внешнем кольцевом пространстве расположены горелки, в которых сжигается топливный газ. Нагрев реакционного пространства производится, таким образом, снаружи,

через стенку. Пары шихты подаются в нижнюю часть каждой реторты. Хотя теоретически реакция синтеза дивинила протекает с увеличением объема, и, следовательно, конверсия исходного реагента должна возрастать при уменьшении давления, в силу ряда инженерных соображений процесс осуществляется при давлении, близком к атмосферному. Лишь в верхних частях печи и в некоторых участках конденсационной системы поддерживается слабое разрежение (1,33—2,66 кПа) для обеспечения транспортировки продуктов реакции из печи. С течением времени активность и селективность катализатора уменьшаются, главным образом в связи с закоксованием поверхности катализатора. Поэтому периодически через 16—17 ч контактирования подача сырья прерывается, система продувается водяным паром, и в течение 3—3,5 ч проводится окислительная регенерация катализатора нагретым воздухом при 450—490 °С. Аналогичная операция осуществляется и с каждой партией свежего катализатора. Производственная система содержит до 10—12 печей, так что переключение отдельных агрегатов с цикла контактирования на регенерацию практически не создает пульсаций в потоке продуктов реакции.

На выходе из печи контактный газ проходит котел-utiлизатор 3, после чего пропускается через систему конденсаторов 4 и 5, первые из которых охлаждаются водой, а конечные — рассолом. В соответствии с этим в аппаратах 4 происходит в основном конденсация паров воды и спирта, а в аппаратах 5 — более легкокипящих продуктов — эфиров, ацетальдегида и углеводородов C_5-C_8 .

Несконденсированный газовый поток поступает во всасывающий коллектор вакуум-компрессора 6, на всасывающую линии которого создается небольшое разрежение, а на нагнетаемой — давление 0,55—0,6 МПа. Скомпримированный контактный газ с температурой 85—100 °С подвергается дополнительному охлаждению в системе теплообменников 7. При этом часть продукта конденсируется, а газовый поток поступает на блок абсорбера 8. Примерный состав некоторых потоков приведен в табл. 11.2.

В блоке абсорбера 8 происходит выделение дивинила из потока газообразных продуктов. Для обеспечения практически 100%-ного извлечения дивинила (см. табл. 11.2) требуется система из трех абсорбера, заполненных колпаками Рашига. В качестве абсорбента используется этанол. Абсорбера работают при 15—17 °С и давлении 0,65—0,7 МПа. Поглощенный продукт десорбируется в колонне 9 и смешивается с близким по составу конденсатом из теплообменника 7. Смешанный поток (дивинил-сырец) направляется на дальнейшую очистку.

Первая операция при выделении дивинила — это ректификация от низкокипящих примесей (двуокиси углерода, этилена, пропилена и т. д.) на колонне 10. Отделить дивинил от ацетальдегида ректификацией не удается, так как эти вещества образуютazeотропную смесь. Поэтому освобожденный от низкокипящих примесей дивинил подвергается водной отмыке от ацетальдегида и других растворимых в воде примесей (например, этанола) на колонне 11. Для этого используется вода — кубовый продукт колонны 16 (так называемая фузельная вода). Промывная вода из колонны 11 поступает на колонну 12, где в качестве погона отбирается смесь ацетальдегида и этанола, возвращаемая на синтез.

Отмытый дивинил из верха колонны 11 подается на последовательно соединенные колонны 13 и 14, служащие для отделения целевого продукта от высококипящих примесей. Для предотвращения термической полимеризации дивинила на верхние тарелки этих колонн вводят ингибитор — ДСА, *n*-трет-бутилинирокатехин и др. Погоном колонны 13 является дивинил-ректификат, направляемый на склад (см. табл. 11.2). Из куба колонны 14 выводится смесь углеводородов C_5-C_8 , среди которых преобладает пипериден.

Водно-спиртовой конденсат из аппарата 4 поступает на так называемую эпюрационную колонну 15, служащую для отгонки смеси ацетальдегида, эфира и углеводородов C_5-C_8 . Кубовая жидкость из этой колонны подается на колонну четкой ректификации 16. В качестве погона этой колонны отбирается спиртовая фракция (спирт-регенератор), возвращаемый на стадию приготовления шихты. Из промежуточной тарелки в исчерпывающей части колонны выводятся пары фракции высших спиртов. Кубовым продуктом колонны 16 является уже упоминавшаяся фузельная вода, используемая для промывок. Пары фракции высших спиртов, содержащей воду и этанол, конденсируются и подаются на экстракционную колонну 17, на которой в качестве экстрагента применяется пипериденовая

Таблица II.2

Состав основных потоков процесса синтеза дивинила из этанола

Компонент	Состав потока, % (масс.)					
	водно-спиртовой конденсат аппарата 4	эфирно-альдегидный конденсат аппарата 5	газ до абсорбера 8	газ после абсорбера 8	дивинил-сырец после десорбера 9	дивинил-ректификат после колонны 15
Азот	—	—	2,0	14—15	—	—
Водород	—	—	2,6	20,0	—	—
Окись углерода	—	—	0,3	2,5	—	—
Двухокись углерода	—	—	2,7	16,0	—	—
Метан	—	—	0,3	2,0	—	—
Этилен	—	—	5,0	28,0	—	—
Пропилен	—	—	3,5	16,0	—	—
Бутен	—	—	3,7	0,1	—	5—9
Дивинил	—	—	64,0	—	60—70	91—95
Ацетальдегид	0,6—1,0	7—10	5,3	—	6—8	0,001
Диэтиловый эфир	0,5—1,0	5—8	4,6	0,2	—	0,03—0,05 *
Этанол	54—58	55—60	2,0	0,1	1,5—3,5	—
Углеводороды C ₄ —C ₆ **	0,5—1,0	8—12 *	3,8	0,1	32,5—18,5 **	—
Вода	39,0—44,4	10—25	0,2	—	—	—

* Смесь углеводородов C₄—C₆.

** Эфир и углеводороды C₄—C₆.

фракция. Углеводороды селективно извлекают из фракций высшие спирты, а рафинат — водно-спиртовой раствор — объединяется с потоком, поступающим на колонну 15. Фаза экстракта подвергается ректификации на колонне 18, погоном которой является экстрагент, а кубовый продукт — собственно экстракт высших спиртов — подается на колонну 19. В качестве погона колонны 19 отбирается товарный бутанол, а из куба выводится смесь спиртов C₆—C₈ и углеводородов.

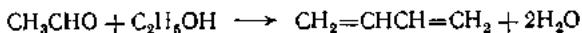
Эфирно-альдегидный конденсат из рассольного конденсатора 5 объединяется с близким по составу погоном колонны 15 и направляется на водную отмычку на колонне 20, где с помощью фузельной воды из колонны 16 происходит извлечение этанола и ацетальдегида. Эти вещества отгоняются от промывных вод на колонне 21 и возвращаются на синтез. Органическая фаза из верха отмычной колонны подается на ректификационную колонну 22, из верха которой отбирается смесь паров углеводородов C₄, соединяемых с контактным газом.

Несмотря на некоторую громоздкость системы разделения продуктов реакции, рассматриваемый метод продолжает эксплуатироваться на нескольких заводах. Принципиальный недостаток метода заключается в его низкой селективности: из вышеприведенного уравнения брутто-реакции легко найти, что теоретический выход дивинила из 100%-ного этанола составляет 58,7% (масс.).

Другие методы

За 10—15 лет до рассматриваемых работ Лебедева другим русским химиком Остромысленским был разработан двухстадийный синтез дивинила из этанола. На первой стадии этанол подвергается каталитическому дегидрированию

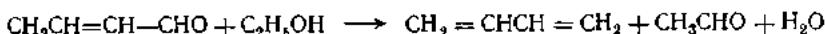
в ацетальдегид. На второй стадии молекула ацетальдегида конденсируется с молекулой этанола с одновременным отщеплением двух молекул воды:



Метод Остромысленского был реализован в США в 1941—1945 гг., поскольку в тот период американским химикам не удалось разработать катализатора, достаточно эффективного для одностадийного процесса.

По принятой в США технологии дегидрирование этанола осуществляется при 250—300 °C. Катализатором служит медь, нанесенная на асбестовое волокно. В качестве промоторов к катализатору добавляют 5% окиси кобальта и 2% окиси хрома (в расчете на медь). Выход ацетальдегида на пропущенный этанол составляет 30—40% при селективности не ниже 92%. Основными побочными продуктами являются масляный альдегид, этилацетат и уксусная кислота. Обе стадии проводятся в трубчатых реакторах, межтрубное пространство которых обогревается парами даутерма.

Дивинил из ацетальдегида и этанола получается в присутствии окиси tantalа, нанесенной на силикагель (2% Ta₂O₅), при 325—350 °C и атмосферном давлении. Согласно наиболее вероятному механизму образование дивинила проходит через промежуточную стадию получения кротонового альдегида:



Смесь спирта и альдегида подается в реактор с объемной скоростью 0,4—0,6 ч⁻¹, при мольном соотношении реагентов 2,75 : 1. Съем дивинила составляет 60—65 г/ч с 1 л катализатора. Выход дивинила на превращенный спирт на промышленной установке равен 63—64% от теоретически возможного.

В годы второй мировой войны по методу Остромысленского в США было выпущено около 60% всего дивинила, затраченного на производство синтетического каучука. После 1952 г. производство дивинила из спирта в США было прекращено ввиду меньшей рентабельности этого производства по сравнению с дегидрированием бутана и бутенов.

Два промышленных метода получения дивинила на основе ацетилена были разработаны в Германии. В 20-х гг. в этой стране было организовано крупное производство ацетилена через карбид кальция (в то время собственные ресурсы нефтяных углеводородов в Германии были весьма ограничены).

Первый метод основан на гидратации ацетилена в ацетальдегид в присутствии солей ртути (реакция Кучерова):



Катализатором является раствор сульфата ртути HgSO₄ в серной кислоте. Сульфат ртути образуется непосредственно в реакторе гидратации из металлической ртути. Вертикальный пустотелый реактор заполнен так называемой контактной кислотой, представляющей собой раствор сульфата железа (III) Fe₂(SO₄)₃ в серной кислоте. Соли ртути образуют с ацетиленом сложные промежуточные соединения, которые разлагаются на ацетальдегид и сульфат ртути. В процессе работы контактная кислота постепенно теряет активность, так как в ней накапливается сульфат железа (II) FeSO₄. Каталитические свойства раствора восстанавливаются путем обработки его 25%-ной азотной кислотой. При контактировании в реактор периодически добавляют металлическую ртуть, поскольку часть ртути выводится из реактора в виде шлама и регенерации не подлежит.

Синтез ацетальдегида с выходом 90—97% от теоретически возможного осуществляется при температуре около 100 °C. Исходный ацетилен тщательно очищается от примесей, компримируется до 0,24—0,25 МПа и на входе в реактор смешивается с водяным паром для обеспечения более безопасных условий работы.

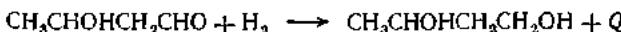
Возможны и другие варианты технологии гидратации ацетилена: в паровой фазе в присутствии фосфатного катализатора (см. гл. 7), с использованием виниловых эфиров и т. д.

Полученный ацетальдегид с помощью ректификации выделяется в виде продукта с концентрацией 99,4—99,8%, который подвергается альдольной конденсации:



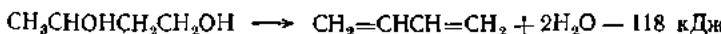
Образование альдоля происходит в присутствии 8—12%-ных растворов щелочи в исключительно мягких условиях (атмосферное давление, 20 °C). Выход альдоля составляет около 50% на пропущенный и 84—88% на превращенный ацетальдегид.

Третьей стадией процесса является гидрирование альдоля в 1,3-бутиленгликоль:



Эта операция проводится при 55—70 °C и давлении 30 МПа. В качестве катализаторов применяются такие металлы, как Co, Ni, Cu и другие, нанесенные на окись алюминия или окись кремния. Выделяющаяся теплота реакции отводится циркулирующим в системе водородом. Срок службы катализатора составляет 2—3 мес.

Наконец, на последней, четвертой стадии бутиленгликоль подвергается дегидратации с получением дивинила:



Отщепление воды осуществляется при атмосферном давлении в паровой фазе при 270—280 °C в присутствии солей фосфорной кислоты, нанесенной на кусочки кокса размером 5—8 мм. Срок службы этого катализатора около месяца. Выход дивинила составляет примерно 80% от теоретического.

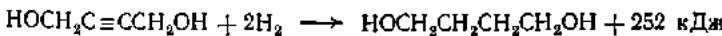
Несмотря на сложность технологии и сравнительно низкий выход, процесс до самого последнего времени эксплуатировался на заводе Буна в г. Шкопау (ГДР).

В годы второй мировой войны в Германии был разработан и реализован на заводе в г. Людвигсгафене другой четырехстадийный синтез дивинила из ацетилена через 2-бутин-1,4-диол. Основой этого синтеза (метод Реппе) является конденсация ацетилена с формальдегидом:



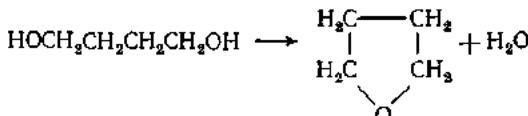
В качестве катализатора служит ацетилинид меди, нанесенный на силикагель. Синтез проводится при 100 °C и давлении 0,5 МПа. В качестве сырья применяют скомпримированный ацетилен и 8%-ный водный раствор формальдегида. Бутандиол получается в виде 35%-ного водного раствора с выходом по ацетилену около 80% и по формальдегиду около 90%.

На второй стадии бутандиол гидрируется с получением насыщенного диола — бутандиола:



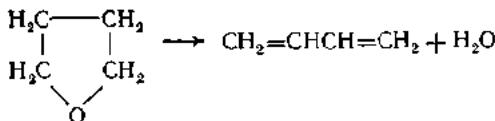
Гидрирование осуществляется при 180—200 °C и давлении 28 МПа в присутствии медно-никель-хромового катализатора (9% Cu, 90% Ni, 1% Cr; носитель силикагель). Селективность образования бутандиола достигает 98%.

На следующей стадии бутандиол подвергается дегидратации с образованием тетрагидрофурана:



Эта реакция осуществляется в жидкой фазе в присутствии фосфорной кислоты, при температуре около 260 °C и давлении 7 МПа.

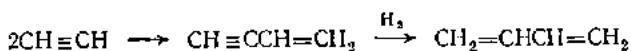
На последней стадии от тетрагидрофурана отщепляется молекула воды и образуется дивинил:



Дегидратация тетрагидрофурана проводится при 260—270 °С под небольшим давлением в присутствии дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 , нанесенного на кокс или графит.

Широкого распространения метод Ренне не получил ввиду еще большей сложности технологии, чем альдольный синтез, а также весьма опасных условий работы.

Из числа других методов синтеза дивинила на основе ацетиlena следует упомянуть еще метод Ньюленда, основанный на димеризации ацетиlena с последующим селективным гидрированием винилацетиlena в дивинил:



Этот метод значительно более простой, чем рассмотренные выше процессы, причем высокая теоретическая селективность [104% (масс.) по ацетилену] сохраняется на обеих стадиях. Однако промышленного осуществления этот метод не получил главным образом ввиду взрывоопасности реакционных смесей.

11.4. Получение изопрена из изобутилена и формальдегида

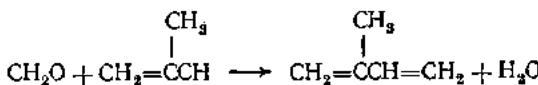
Взаимодействие непредельных углеводородов с формальдегидом в кислой среде с получением циклических формалей (диоксанов) было изучено голландским химиком Принсом в 1917—1920 гг. В середине 30-х гг. в Германии и США возник интерес к этой реакции с точки зрения использования диоксанов для последующего получения на их основе диеновых углеводородов. Уже тогда наибольшее внимание уделяли реакции формальдегида с изобутиленом с образованием 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД), катализическое расщепление которого приводит к получению изопрена. Однако эти исследования были еще весьма далеки от стадии технической разработки. Вскоре после окончания второй мировой войны интенсивные исследования диоксанового синтеза проводились, кроме упомянутых стран, также во Франции, Англии и несколько позднее в Японии. Работы Французского института нефти (ФИН) привели к созданию оригинальной технологии, которая отрабатывалась на опытной установке в г. Лаке. О создании собственного метода позже объявила также фирма Bayer (ФРГ). Однако промышленной реализации оба эти метода не получили. В 1973 г. появилась информация о пуске промышленной установки получения изопрена двухстадийным синтезом из изобутилена и формальдегида в Японии (фирма Kigagay), что является первой информацией об освоении рассматриваемого процесса за рубежом.

Опубликованные данные о процессе производства изопрека фирмы Kigagay весьма скучны. Синтез ДМД осуществляется в жидкой фазе под давлением в присутствии кислотного катализатора. На второй стадии ДМД подвергается катализитическому расщеплению в присутствии водяного пара на катализаторе типа «фосфорная кислота на носителе». Особенностью катализатора фирмы Kigagay является то, что до употребления он прокаливается при 700—1100 °С. По предварительным (до пуска промышленной установки) данным фирмы конверсия ДМД на этом катализаторе составляет 80—90% при температуре не выше 200 °С. В результате тщательного учета потребления водяного пара на каждой операции его общий расход по расчету не должен превышать 8 т на 1 т изопрена. В 1972—1973 гг. была осуществлена промышленная реализация метода на заводе в г. Касима с годовой мощностью по изопрену 30 тыс. т.

Целесообразно остановиться на некоторых особенностях упоминающихся выше методов ФИН, а также фирмы Bayer. Оба эти метода также являются двухстадийными, с получением ДМД в качестве промежуточного продукта. По методу ФИН синтез ДМД протекает в системе жидкость—жидкость, в присутствии 10%-ной серной кислоты, при 75—80 °С с использованием двух- или трехступенчатого каскада смеситель—отстойник. Синтез осуществляется с рециркуляцией водного слоя реакционной жидкости, причем избыточное по балансу количество воды (вносимой с 40%-ным формалином) выводится из системы путем упаривания реакционной водной фазы под вакуумом, с рециркуляцией кубового остатка. По данным фирмы Bayer синтез ДМД проводится с использованием в качестве катализатора суспендированной ионообменной смолы — сульфокатионита (размер частиц от 0,1 до 500 мкм). Процесс также осуществляется с рециркуляцией упаренного водного слоя, однако, в отличие от метода ФИН, упариванию подвергается практически нейтральная жидкость, получающаяся после отделения смолы, что несомненно более предпочтительно.

Расщепление ДМД-реактификата, по данному ФИН, проводится в вертикальном туннельном реакторе с движущимся сверху вниз плотным слоем зернистого катализатора «фосфорная кислота на носителе» при 250—300 °С и разбавлении сырья водяным паром при массовом отношении пар: сырье, равном 0,5. По методу фирмы Bayer для получения изопрена применяется катализатор того же типа, однако процесс осуществляется в псевдоожженном слое (входящий поток). Характерной особенностью последнего метода является совместное разложение ДМД и ВПП, причем теплота, выделяющаяся при выжиге кокса, образующегося преимущественно из ВПП, расходуется на компенсацию эндотермического теплового эффекта. Другая важная черта метода — это использование для разбавления сырья не чистого водяного пара, а части погона от упаривания водного слоя, образующегося при синтезе ДМД. Разложение ДМД ведется при 200—300 °С, а регенерация катализатора — при 600—700 °С.

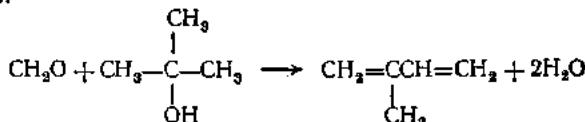
В конце 60-х—начале 70-х гг. появилось большое число публикаций и патентов, посвященных одностадийному синтезу изопрена из изобутилена и формальдегида. Основная реакция протекает в паровой фазе, при 250—300 °С и атмосферном или слегка повышенном давлении в присутствии твердого катализатора:



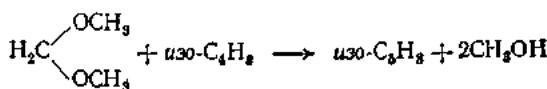
В качестве катализаторов рекомендуется применять фосфаты металлов II, III и V групп, а также фосфорную, фосформолибденовую или кремневольфрамовую кислоты, нанесенные на окись алюминия или силикагель. Японская фирма Takeeda широко рекомендует одностадийный синтез, отработанный ею на пилотной установке.

Возможно также проведение этой реакции в жидкой фазе под давлением при 150—180 °С в присутствии органических и минеральных кислот (фирма Sumitomo, Япония).

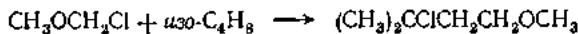
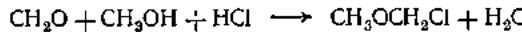
Во многих работах взамен изобутилена и формальдегида рекомендуется использовать их простейшие производные, например вместо изобутилена — триметилкарбонол:



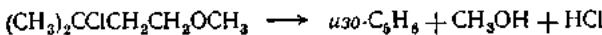
Вместо формальдегида предложено использовать метилаль (фирмы Sua Oil и Maraton, США)



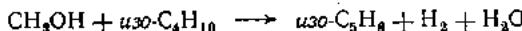
Фирмой Maraton разработан также метод получения изопрена через стадию образования 3-хлор-3-метилбутилметилового эфира:



Последний подвергается каталитическому крекингу:



Имеются также предложения по прианию катализатору одностадийного синтеза изопрена окислительно-дегидрирующих функций, что дает возможность совместить эту стадию с конверсией метанола в формальдегид и (или) с дегидрированием изобутана в изобутилен:



Однако пока ни одно из упомянутых предложений до стадии промышленной реализации не доведено, главным образом ввиду низкой активности и селективности найденных катализаторов, а также быстрой и необратимой дезактивации последних.

Работы по получению изопрена из изобутилена и формальдегида в СССР были начаты в 1944 г. Технология советского метода создавалась в НИИМСКе и во ВНИИЕФХИМе. Процесс отрабатывался в специально построенном опытно-промышленном цехе Ефремовского завода СК, начиная с 1954 г., производившего более 400 т изопрена в год. В 1964—1966 гг. были пущены две крупные промышленные установки по производству изопрена в Тольятти и Волжском. В настоящее время в стадии проектирования или строительства находится еще несколько заводов как внутри страны, так и за рубежом. Реализованная технология, а также ряд ее перспективных вариантов защищены авторскими свидетельствами СССР и патентами большинства развитых стран.

На действующих заводах исходным сырьем являются метanol и изобутан. Метанол подвергается окислительной конверсии в формальдегид на типовых установках с катализатором — серебро на пемзе (см. гл. 6), входящий в состав основного производства. Полученный формальдегид после отгонки непрореагировавшего метанола направляется на синтез ДМД. Изобутан дегидрируется в псевдоожженном слое пылевидного катализатора (см. дегидрирование бутана и изопентана). C_4 -фракция дегидрирования изобутана, содержащая до 45—50% изобутилена, также подается на синтез. Существенно отметить, что для получения ДМД могут использоваться любые технические C_4 -фракции, содержащие достаточное количество изобутилена (продукты катализического крекинга, пиролиза, дегидратации изобутиловых спиртов и т. д.). Обычно сопутствующие изобутилену непредельные углеводороды C_4 нормального строения, так же как пропилен и олефины C_5 , значительно уступают изобутилену, обладающему активным третичным атомом углерода, по реакционной способности во взаимодействии с формальдегидом (табл. 11.3).

Скорости взаимодействия с формальдегидом 1-бутена и 2-бутена примерно на два порядка меньше, чем с изобутиленом. Это означает, что в условиях синтеза ДМД бутены нормального строения практически не реагируют и, следовательно, из предварительного выделение из углеводородного сырья не требуется. Данный вывод неприменим лишь к бутадиену, продукт взаимодействия которого с формальдегидом при последующем расщеплении дает цикlopентадиен — сильнейший катализитический яд реакции стереоспецифической полимеризации изопрена. Поэтому на исходные C_4 -фракции налагаются весьма жесткие требования по содержанию дивинила.

Для олефинов различного строения экспериментальные зависимости константы скорости реакции Привса k от функции кислотности Гаммета H_0 аппроксимируются прямыми линиями, выражющими известное соотношение:

$$\lg k = \lg k_0 - H_0$$

где k_0 — значение k при $H_0 = 0$.

Следовательно, рассматриваемое превращение относится к реакциям специфического кислотного катализа, т. е. они ускоряются свободными ионами водорода. Поэтому в качестве катализатора синтеза ДМД могут быть использованы любые вещества, продуцирующие в водном растворе свободные протоны: органические и минеральные кислоты, катионообменные смолы, соли сильных кислот и слабых оснований и т. д. Выбор серной кислоты обусловлен ее дешевизной и доступностью, высокой активностью и практическим отсутствием окисляющего действия. Первичным актом реакции Принса является присоединение протона катализирующего вещества к кислородному атому карбонильной группы формальдегида с образованием гидроксиметиленкарбкатиона:

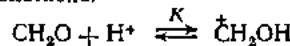
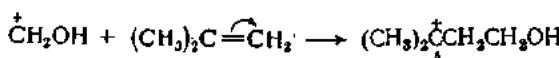


Таблица 11.3

Относительная реакционная способность непредельных углеводородов C_4 в реакции Принса

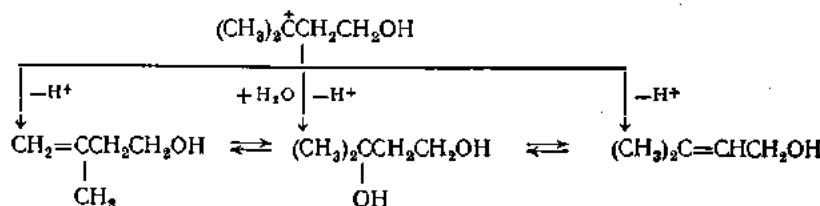
Углеводород	Относительная скорость взаимодействия с формальдегидом	Основные продукты разложения соответствующего 1,3-алкиллоксана
Изобутилен	100	Изопрен
1-Бутен	0,4	Пиперилен
цикло-2-Бутен	1,2—1,3	Изопрен; изовалериановый альдегид
транс-2-Бутен	0,8—0,9	То же
Дивинил	0,8—1,0	Циклопентадиен

Эта реакция обратима и быстро достигает состояния равновесия. Константа равновесия K имеет значение порядка 10^6 . Значительно более медленным актом, определяющим скорость взаимодействия изобутилена с формальдегидом, является электрофильная атака ненасыщенной углеводородной связи:



Экспериментально показано, что в соответствии с этим соотношением суммарная реакция характеризуется первым кинетическим порядком по изобутилену и формальдегиду.

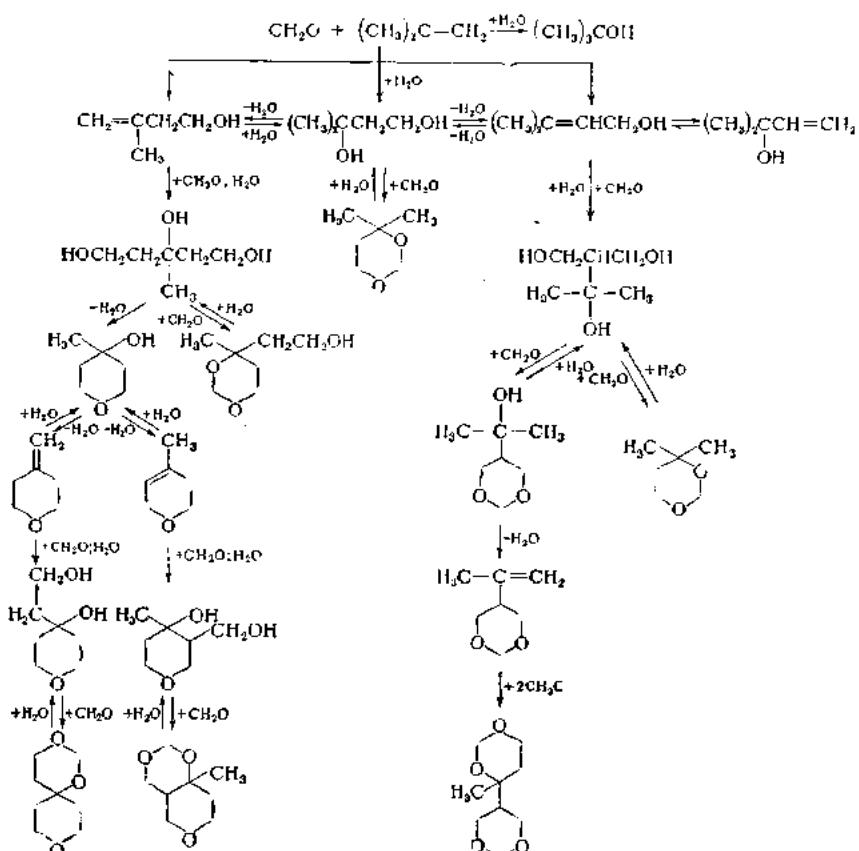
Следующей стадией является стабилизация карбкатиона А, которая протекает параллельно по трем направлениям, хотя приводит к образованию продуктов, находящихся в равновесии друг с другом:



При простом элиминировании протона из карбкатиона А образуются два изомерных непредельных спирта: 3-метил-1-бутил-1-ол и 3-метил-2-бутил-1-ол. Поскольку путем дегидратации из обоих изомеров легко может быть получен изо-

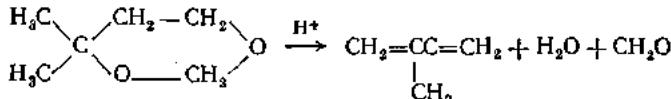
прен, чрезвычайно заманчивым представлялся бы направить процесс в сторону их преимущественного образования и на этом этапе остановить. Однако изоамиленовые спирты с высокой скоростью вступают в дальнейшее взаимодействие с формальдегидом, давая либо так называемые диоксановые спирты (при присоединении к двойной связи), либо лирановые соединения (при присоединении к гидроксильной группе и последующей циклизации молекулы). Эти вещества не только являются побочными продуктами, но в свою очередь служат родоначальниками цепочки дальнейших превращений. Несмотря на наличие ряда патентных публикаций по синтезу изоамиленовых спиртов из изобутилена и формальдегида, на практике осуществить эту реакцию с минимально приемлемым выходом не удается. Третьим направлением превращения карбокатиона А является отщепление протона с одновременным присоединением молекулы воды, приводящее к образованию важнейшего полупродукта 3-метил-1,3-бутандиола. Путем ацетализации последнего и получается целевой продукт 4,4-диметил-1,3-диоксан (ДМД).

Несколько упрощенная схема основных химических превращений, протекающих при синтезе ДМД, показана ниже:



Рассмотрение схемы делает понятным позицию многих компетентных исследователей, высказывавших в 30—40-х гг. существенные сомнения в возможности осуществления целенаправленного синтеза ДМД с технически приемлемыми выходами. Однако детальное исследование кинетики процесса в целом и его отдельных стадий позволило в последующий период найти технологические решения, обеспечивающие проведение этого синтеза с селективностью, близкой к теоретической.

Расщепление ДМД с образованием изопрена, воды и формальдегида также про- текает под влиянием протонных катализаторов как в жидкой, так и в паровой фазах:



Однако наибольший выход изопрена наблюдается при проведении этой реакции в присутствии твердых контактов при повышенной температуре (300–400 °C). Для практического использования был выбран компактный (без носителя) катализатор, представляющий собой смесь кислых и средних фосфатов кальция. Актив-

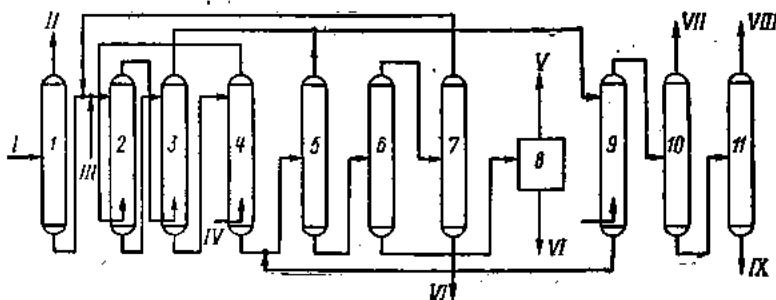


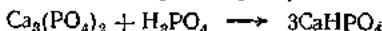
Рис. 11.6. Схема синтеза ДМД:

1 — колонна обезметаноливания формалина; 2, 3 — реакторы; 4 — экстракционная колонна; 5 — колонна отгонки летучих органических веществ; 6 — колонна упаривания; 7 — колонна концентрирования формальдегида; 8 — узел глубокого упаривания (экстракции); 9 — отмычная колонна; 10 — колонна отгонки C_4 -фракции; 11 — колонна выделения ДМД и ТМК;
 I — формалин; II — возвратный метанол; III — серия кислот; IV — свежая C_4 -фракция; V — упаренная вода; VI — сточные воды; VII — возвратная C_4 -фракция; VIII — смесь ДМД и ТМК; IX — высококипящие побочные продукты.

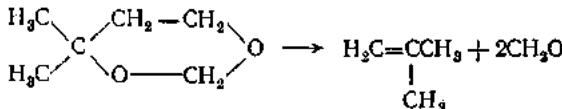
ным началом катализатора являются протоны кислых солей, которые в процессе контактирования переходят в малоактивные средние формы, например:



Для поддержания высокой активности в процессе контактирования катализатор подпитывается небольшими количествами фосфорной кислоты, в результате чего вновь образуются активные центры, например:



Основной побочной реакцией, сопровождающей образование изопрена, является разложение ДМД на исходные вещества:



Остальные побочные реакции, доля которых не превышает 4—6%, сводятся к образованию кокса, метилгидропирана и уже упоминавшегося 3-метил-3-бутил-1-ола.

На рис. 11.6 изображена технологическая схема синтеза ДМД. Исходный формалин, содержащий 8–12% метанола, поступает на ректификационную колонну 1, где в качестве логона отбирается метанол, а из куба выводится продукт с содержанием метанола менее 1%. К обезметаноленному формалину добавляется рассчитанное количество серной кислоты, после чего смесь подается в воротнюю часть

реактора 2. В нижнюю часть этого реактора через распределительное устройство подается сжиженная C_4 -фракция, которая в диспергированном состоянии поднимается снизу вверх. Поскольку катализатор — серная кислота — практически полностью находится в водной фазе, в последней и протекают все химические превращения. Процесс осуществляется при 85—95 °C под давлением до 1,8—2,0 МПа. Продукты реакции распределены между водной и органической фазами. Для обеспечения более глубокого исчерпывания реагентов после выхода из реактора 2 оба потока вновь встречаются в реакторе 3.

Степень превращения изобутилена и формальдегида за проход составляет 85—90%. Селективность синтеза ДМД по формальдегиду 80%, а по изобутилену 68—70% (более 10% изобутилена расходуется на образование триметилкарбина — ТМК). Из верха и низа реактора 3 выводятся соответственно органическая и водная фазы реакционной жидкости, которые перерабатываются на независимых технологических линиях.

Первой операцией по переработке водного слоя является нейтрализация серной кислоты путем автоматического дозирования раствора NaOH, регулируемого с помощью pH-метра. Нейтрализованный водный слой поступает в экстракционную колонну 4, где происходит извлечение части растворенных органических веществ с помощью свежей C_4 -фракции. В этой колонне водный слой освобождается от основного количества ДМД и ТМК, а также от части высококипящих побочных продуктов (ВПП). Содержащая перечисленные продукты C_4 -фракция направляется в реактор 2. Рафинат из колонны 4 поступает в ректификационную колонну 5, где в качестве погона отбираются неизвлеченные летучие органические вещества (ТМК, ДМД, метанол). Этот погон присоединяется к органической фазе реакционной жидкости. Кубовый продукт поступает на колонну 6, в которой, с одной стороны, в кубе концентрируются ВПП и растворенные соли, в основном Na_2SO_4 , и, с другой стороны, отгоняется непрореагировавший формальдегид. Погон колонны 6 (8—12%-ный водный раствор формальдегида) направляется в колонну концентрирования 7, а кубовый продукт — на экстракцию (узел 8).

Концентрирование формальдегида проводится под давлением 0,5 МПа, в результате чего содержание его в погоне достигает 40—45%. Кубовый продукт колонны 7 поступает на биочистку и далее в канализацию.

При экстракции из потока концентрата ВПП выделяются дополнительные количества малозагрязненного водного стока, а также солей. Эта операция может осуществляться либо более глубоким упариванием с последующим отстаиванием фазы ВПП от кубового продукта и фильтрованием солей, либо экстрагированием с помощью возвратного (со II стадии) ДМД.

Органическая фаза вначале промывается подщелоченной водой от следов серной кислоты и формальдегида в колонне 9. Промывные воды присоединяются к основному потоку водной жидкости. Отмытый масляный слой подается на колонну 10, в которой под давлением до 0,5—0,6 МПа отгоняется отработанная C_4 -фракция. Кубовый продукт колонны 10 поступает на колонну 11, где под вакуумом ДМД в смеси с ТМК отделяется от смеси ВПП.

ДМД представляет собой бесцветную подвижную жидкость с характерным запахом.

Разложение ДМД (рис. 11.7) осуществляется в вертикальном секционированном реакторе в присутствии водяного пара, играющего роль как разбавителя, так и теплоносителя, при 370—390 °C. К водяному пару добавляют небольшое количество фосфорной кислоты, сорбируемой катализатором. Длительность эксплуатации катализатора составляет не менее 1200 ч.

Степень превращения ДМД за проход равна 90—95%. Селективность по изопреноу находится в пределах 84—86% (мол.), а по изобутилену составляет около 10% (мол.). ТМК, содержащийся в ДМД, практически полностью превращается в изобутилен.

Задачей переработки смеси продуктов каталитического разложения ДМД, помимо выделения изопрена и изобутилена, является отделение возвратного ДМД, фракции метилолгидропирана (МДГП), а также рекуперация формальдегида.

Пары ДМД смешиваются с водяным паром и поступают в контактный аппарат 2, куда из пароперегревательной печи 1 подается также пар с температурой 700 °C. Процесс контактирования длится 3 ч. После завершения этого цикла реактор продувают водяным паром и начинают цикла окислительной регенерации ката-

лизатора (выжиг кокса и смол) паровоздушной смесью. Эта операция также длится 3 ч.

Поскольку равномерное чередование контактирования, регенерации, а также продувки системы паром между этими двумя циклами требует чрезвычайно высокой четкости и синхронности в работе большого числа клапанов и задвижек, все операции, связанные с переключением контактной системы, выполняются с помощью электронного логического устройства практически без участия оператора.

Контактный газ поступает в каскад теплообменников 3, концевые аппараты которого охлаждаются рассолом, и практически полностью конденсируется. Конденсат, состоящий из двух фаз — органической и водной — расслаивается

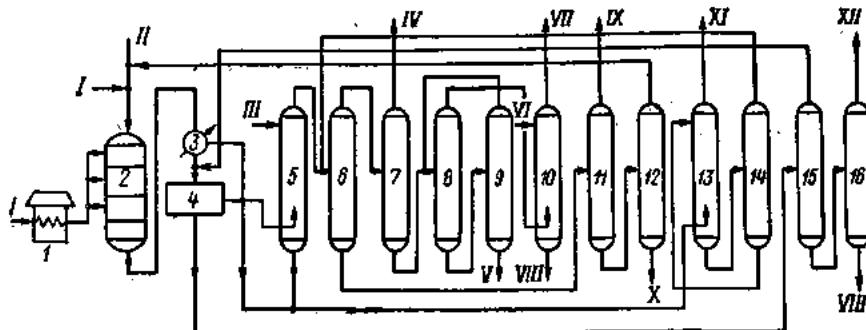


Рис. 11.7. Схема каталитического расщепления ДМД при получения изопрена:

1 — паропререгревательная печь; 2 — реактор; 3 — конденсатор; 4 — отстойник; 5, 10 — отмывочные колонны; 6 — колонки отгонки углеводородов C_4 и C_6 ; 7 — колонна отгонки изобутилена; 8, 9 — колонны выделения изопрена-реактификата; 11 — колонна отгонки фракции МДГИ; 12 — колонна выделения возвратного ДМД; 13 — абсорбер; 14 — десорбер; 15 — колонна отгонки летучих органических веществ из водного слоя; 16 — колонна рекуперации формальдегида;
 I — водяной пар; II — ДМД; III — промывная вода; IV — возвратный изобутенол; V — кубовый остаток от ректификации изопрена; VI — подщелоченная вода; VII — изопрен-реактификат; VIII — сточные воды; IX — фракция МДГГ; X — «зеленое масло»; XI — отдушка; XII — возвратный формальдегид.

вемости 4. Органическая фаза поступает на отмывку в колонку 5, в которой происходит извлечение растворенного формальдегида водой. Отмытый продукт направляется на ректификационную колонну 6, где изобутилен и изопрен с примесью некоторых низкокипящих продуктов отделяются от ДМД и других менее летучих веществ.

Погон из колонны 6 подается в ректификационную колонну 7, из которой в качестве дистиллята отбирается высококонцентрированный (до 95—98%) изобутан, возвращаемый на синтез ДМД, или расходуемый на иные нужды. Кубовый остаток из колонны 7 — изопрен-сырец — поступает в систему ректификации от высококипящих примесей, состоящую из двух последовательно соединенных колонн 8 и 9.

Для предупреждения термической полимеризации изопрена во флегмовые линии колона выделения изопрена в небольших количествах добавляется ингибитор: *n*-трет-бутилпирокатехин или его аналоги — некоторые алкиламиноарomaticеские соединения.

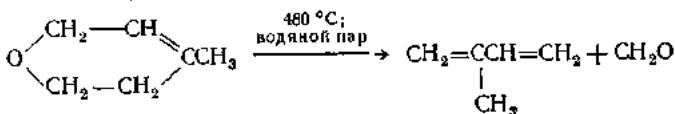
На колоннах 8 и 9 происходит отделение целевого продукта от основных количеств примесей, наиболее вредных с точки зрения последующей полимеризации изопрена, а именно, циклопентадиена и карбонильных соединений. Последние подвергаются дополнительной водной отмытке в промывной колонне 10. Практически полное (ниже 1%) освобождение изопрена от циклопентадиена в случае необходимости может быть проведено методом химической очистки.

Одним из несомненных достоинств рассматриваемого метода синтеза изопрена является сравнительно низкое содержание примесей, даже в сыром, неочищенным продукте. Так, содержание изопрена в кубовом продукте колонны 7 составляет

98,3—98,6%. Состав [% (масс.)] изопрена-ректификата (средние данные за 10-дневное обследование промышленной установки) приведены ниже:

Изопрен	99,69
Изоамилены	0,295
Изобутилен	0,006
Изопентан	0,002
Карбонильные соединения	0,00033
Метилсициклогексан	0,0002
Ацетиленистые соединения	0,00015
Циклопентадиен	0,0001

Кубовый остаток из колонны 6 направляется на узел выделения возвратного ДМД — колонны 11 и 12. На первой из этих колонн выделяется фракция МДГП, содержащая не менее 60—70% последнего. Эта фракция может подвергаться пиролизу с получением дополнительных количеств изопрена и формальдегида (селективность около 90%):



Кубовый продукт колонны 11 подается в вакуумную колонну 12, где возвратный ДМД отгоняется от «зеленого масла». Возвратный ДМД используется также для улавливания лескоденсированных в конденсаторе 3 углеводородов C_4 и C_5 . Абсорбция происходит в колонне 13, а десорбция — в колонне 14. Десорбат объединяется с основным сконденсированным потоком.

Водная фаза из отстойника 4 объединяется с промывными водами из колонн 5 и 10 и поступает на ректификационную колонну 15. В качестве погона этой колонны отбираются растворенные летучие органические продукты — ДМД, МДГП и другие, присоединяемые к соответствующему потоку. Кубовый остаток из колонны направляется в колонну рекуперации формальдегида 16.

Оперативное управление реакторными узлами обеих стадий осуществляется с помощью ЭВМ, в запоминающее устройство которых непрерывно поступает поток информации о составе и расходе основных потоков, а также значениях температуры и давления в системе.

Важным вопросом экономики процесса в целом является использование побочных продуктов. В основном задача сводится к утилизации ВПП со стадии синтеза ДМД, поскольку для этих продуктов в суммарном количестве отходов процесса превышает 90%.

Существует несколько направлений решения этой задачи. Наиболее удобно использовать ВПП непосредственно, т. е. без какой-либо предварительной обработки, в качестве фотореагента-вспенивателя в процессе обогащения руд цветных металлов (в горнорудной промышленности СССР ежегодно используется около 10 тыс. т смеси ВПП под маркой Т-66) или компонента для получения смол, лаков, антисептиков, а также в виде технического жидкого топлива (теплотворная способность 25,2—29,4 тыс. кДж/кг).

В другом случае ВПП подвергают вакуумному фракционированию с последующим использованием полученных фракций в соответствии с их составом и свойствами. Так, разработан вариант разделения технического продукта на пять фракций (в порядке возрастания температуры перегонки): 1 — преддиольная; 2 — диольная; 3 — диоксановых спиртов; 4 — пластификаторов и 5 — фотореагентов. Первая фракция может подвергаться каталитическому расщеплению (см. ниже). Из второй фракции, в основном содержащей МБД, получают изоамиленовые спирты — ценные полупродукты для производства синтетических витаминов и душистых веществ. Диоксановые спирты применяются для синтеза пластификатора оксопласт. Путем гидрирования диоксановых спиртов легко могут быть синтезированы соответствующие диолы, представляющие большой интерес в качестве сырья для получения полизифирных волокон, антифризов, тормозных жидкостей и т. д. Четвертая фракция может быть рекомендована для пластификации ПВХ.

Наконец, высококипящий остаток является даже несколько более эффективным флотореагентом, чем продукт Т-66.

Кроме того, с помощью специальной химической обработки ВПП получают изопропен, а также исходные компоненты — изобутилен и формальдегид. По одному из вариантов с этой целью смесь ВПП подвергается метанолизу с последующим катализитическим разложением полученных полупродуктов — метиалаля, МДГП, ДМД и др. Разработан также метод непосредственного гетерогенно-катализитического разложения ВПП на перечисленные компоненты.

С учетом довольно большой выработки ВПП, в особенности после освоения новых, еще более крупных промышленных установок, на практике должно осуществляться разумное сочетание всех перечисленных направлений утилизации ВПП.

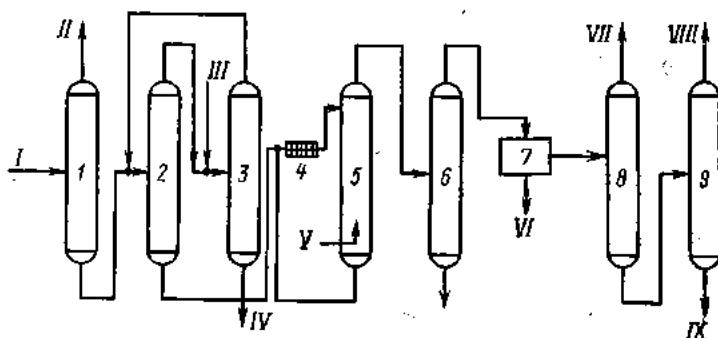


Рис. 11.8. Схема синтеза ДМД с использованием в качестве сырья высококонцентрированного формальдегида:

I — колонна обезметаноливания формалина; 2 — узел концентрирования формальдегида; 3 — колонка рекуперации формальдегида со II стадии; 4 — смеситель; 5 — реактор; 6 — колонна отгонки отработанной C_4 -фракции, ТМК, небольшого количества ДМД и формальдегида; 7 — отстойник; 8 — колонна выделения C_4 -фракции; 9 — колонна выделения ДМД и ТМК;

I — свежий формалин; II — возвратный метanol; III — слабый раствор формальдегида со II стадии; IV — сточные воды; V — C_4 -фракция; VI — водно-органический раствор формальдегида (на II стадию); VII — возвратная C_4 -фракция; VIII — смесь ДМД и ТМК; IX — высококипящие побочные продукты.

Говоря о перспективах усовершенствования длюксанового синтеза, целесообразно остановиться на варианте технологии синтеза ДМД с использованием в качестве сырья высококонцентрированного формальдегида. При использовании 35—40% водного раствора формальдегида через всю систему синтеза ДМД пропускаются довольно значительные количества воды, которая к тому же, пройдя реактор, загрязняется трудноудаляемыми органическими веществами (ВПП, формальдегидом и т. д.) и минеральными солями. Очевидно, что применение высококонцентрированного формальдегида может полностью исключить необходимость последней операции. Высококонцентрированный формальдегид может получаться как в виде газообразного, так и жидкого продукта. Газообразный формальдегид с концентрацией не ниже 90% образуется при парциальной конденсации паров обезметаноленного формалина. Жидкий продукт получается путем вакуумной ректификации формалина. Для синтеза ДМД предпочтительно, по-видимому, использовать жидкий продукт.

Технологическая схема синтеза ДМД с применением высококонцентрированного формальдегида изображена на рис. 11.8. Свежий формалин подвергается обезметаноливанию на колонне I. Из куба колонны отбирается продукт, содержащий 40—45% формальдегида, который направляется на узел концентрирования 2. Сюда же подается аналогичный по составу погон колонны 3 рекуперации формальдегида со стадии разложения ДМД. Поток

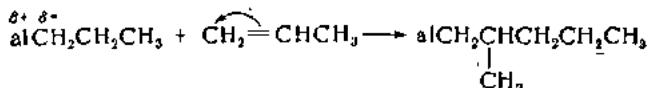
сконцентрированного формальдегида поступает в смеситель 4, где он смешивается с водным слоем реакционной жидкости, выходящим из реактора 5. Органическая фаза из реактора 5 направляется на колонну 6, где в качестве погона отбирается отработанная C_4 -фракция совместно с ТМК и небольшим количеством ДМД. Одновременно с этими компонентами в погон переходит практически весь свободный формальдегид, находящийся в растворенном состоянии в исходной органической фазе, и вода. Погон расслаивается в отстойнике 7, нижний водный слой из которого присоединяется к водному потоку со второй стадии. C_4 -фракция отделяется от ТМК и ДМД, содержащихся в верхнем слое отстойника 7, на колонне 8. Кубовые продукты колонн 6 и 8 объединяются и направляются на колонну 9, погон которой представляет собой ДМД с примесью ТМК, подаваемый на разложение, а из куба выводится смесь ВПП. При данной технологии не требуется глубокого исчерпывания формальдегида, в связи с чем синтез ДМД протекает с более высокой селективностью. Температура в реакторе 5 поддерживается на уровне 75–80 °C.

При степени превращения изобутилена 88–98%, а формальдегида 60–70% селективность образования ДМД по первому из реагентов составляет 82–85%, а по второму 90–93%. Количество ВПП равно 6–8 кг на 100 кг ДМД.

11.5. Получение изопрена из пропилена

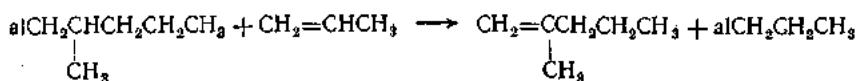
Образование изопрена при термическом разложении димеров пропилена было обнаружено американскими исследователями Гориным и Обладом в 1946 г. Однако применявшееся ими сочетание газофазной димеризации пропилена над алюмосиликатным катализатором при 360 °C с пиролизом димеров при 775–825 °C обеспечивало селективность образования изопрена, едва превышавшую 20%. Последующий анализ показал, что из семнадцати различных по строению изомерных гексенов, образующихся при димеризации пропилена, только пять при пиролизе дают изопрен. Известно, что при пиролизе олефинов наиболее легко разрывается насыщенная C–C-связь, находящаяся в β-положении по отношению к двойной связи. Легко убедиться, что этому правилу подчиняются лишь соединения типа 3,3-диметил-1-бутена, 2,3-диметил-1-бутена, 2-этил-1-бутена, 2-метил-2-пентена и 3-метил-2-пентена. Наибольший выход изопрена наблюдается при термическом разложении двух последних изогексенолов. Из остальных изомеров получаются этилен, пропилен и бутены. Технические перспективы метода стали более определенными, когда на смену «среднестатистическому» синтезу димеров в присутствии кислотных катализаторов пришел высокоселективный синтез 2-метил-1-пентена из пропилена с применением гомогенных алюмоорганических катализаторов и последующей изомеризацией полученного соединения в прямой предшественник изопрена — 2-метил-2-пентен.

В качестве катализатора для синтеза 2-метил-1-пентена используются алюминийалкилы общей формулы AlR_3 или $AlIR_2$, а также гидрид алюминия AlH_3 . В условиях синтеза все эти производные быстро преобразуются в трипропилалюминий $Al(C_3H_7)_3$. Первоначальным актом реакции является присоединение к пропилену поляризованной молекулы катализатора по правилу Марковникова:

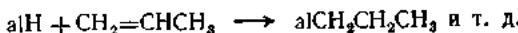
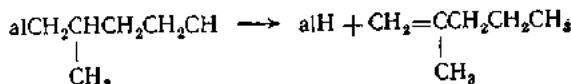


где $aI = 1/3 Al$.

Образовавшийся алюминийтриизогексил распадается при взаимодействии с другими молекулами пропилена:



Наряду с этими превращениями происходит частичная диссоциация триизотексилалкилалюминия с последующей реакцией выделяющегося алюминийгидрида с пропиленом:



Реакция осуществляется при 180—200 °C и давлении около 20 МПа.

При образовании одного моля димера выделяется около 126 кДж. В качестве растворителя можно применять смесь высших олигомеров, а катализатором являются комплексные металлорганические системы типа Циглера, образующиеся при взаимодействии алкилалюминий галогенидов с органическими производными металлов VIII группы, главным образом никеля [в качестве производных никеля чаще всего применяют так называемые π -аллильные соединения, например бис(π -пропен)никель (π -C₃H₅)₂Ni или π -пропенилникельхлорид π -C₃H₅NiCl]. Важнейшей особенностью этих систем является их высокая активность в исключительно мягких условиях (нормальная температура, атмосферное давление). Для целенаправленного получения димера заданной структуры весьма эффективны комплексы, модифицированные добавками триалкилфосфинов (табл. 11.4), широко применяемые также в реакциях гидроформилирования (см. гл. 8), гидрирования и т. д.

Таблица 11.4

Состав димерной фракции при димеризации пропилена в присутствии комплекса π -аллилникельгалогенид—алюминийгалогенид—триалкилфосфин (-20 °C; 0,1 МПа)

Модификатор	Содержание в димерной фракции, % (масс.)		
	н-гексены	1-метилпентены	2,3-диметилбутены
Без модификатора	21,3	73,2	5,5
Трифенилфосфин	21,6	73,9	4,5
Триметилфосфин	9,9	80,3	9,8
Триэтилфосфин	9,2	69,7	21,3
Трибутилфосфин	7,1	69,6	23,3
Трициклогексилфосфин	3,3	37,9	58,8
Триизопропилфосфин	1,8	30,3	67,9
Этилди- <i>трет</i> -бутилфосфин	1,6	43,1	55,1
Изопропилди- <i>трет</i> -бутилфосфин	1,0	81,5	17,3

Применяя в качестве модифицирующей добавки к комплексной катализитической системе изопропилди-*трет*-бутилфосфин, можно в предельно мягких условиях получить смесь 2-метилпентенов и 2,3-диметилбутенов с суммарным выходом около 99%. Однако пока все эти работы проводятся на лабораторных установках.

На рис. 11.9 графически представлены результаты термодинамического расчета равновесного состава смеси нормальных и изомерных гексенов в зависимости от температуры. Увеличению выхода 2-метил-2-пентена способствует понижение температуры, причем уже при 100 °C содержание этого изогексена в равновесной смеси превышает 25%. Изомеризация 2-метил-1-пентена протекает как на гомогенных (серная кислота), так и на твердых гетерогенных кислотных катализаторах. Однако все эти катализаторы ускоряют также побочные реакции полимеризации и крекинга олефинов. Наилучшие результаты, близкие к теоретическим (селективность 98—99%), получены при проведении реакций в паровой фазе над

окисью алюминия или алюмосиликатным катализатором при 150—250 °С. Возможна также применение катионообменных смол, двуокиси титана и т. д.

Наибольшие трудности возникли при разработке стадии крекинга 2-метил-2-пентена. По своей природе реакция крекинга, как известно, не относится к числу селективных. Особенно велико многообразие одновременно протекающих превращений при осуществлении чисто термической реакции. Разложение 2-метил-2-пентена, как и других изогексенов, достаточно интенсивно начинает развиваться лишь

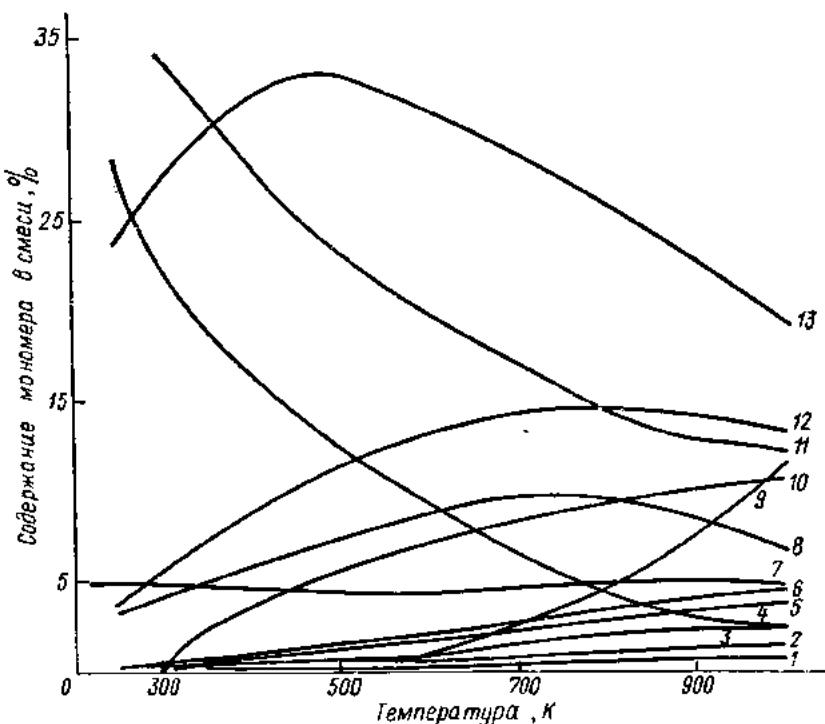


Рис. 11.9. Зависимость состава смеси нормальных и изомерных гексенов от температуры:

1 — 3,3-диметил-1-бутен; 2 — 4-метил-1-пентен; 3 — 1-гексен; 4 — 2,3-диметил-2-бутен; 5 — 2-этил-1-бутен; 6 — 3-гексен; 7 — 2,3-диметил-1-бутен; 8 — 4-метил-2-пентен; 9 — 3-метил-1-пентен; 10 — 2-гексен; 11 — 2-метил-2-пентен; 12 — 2-метил-1-пентен; 13 — 3-метил-2-пентен (чис к транс).

при температурах около 800 °С. Однако в этих условиях выход изопрена весьма низкий, причем в продуктах реакции в больших количествах обнаружены ароматические и нафтеновые углеводороды. Значительно более селективно протекает крекинг 2-метил-2-пентена в присутствии инициаторов (например, HBr), образующих свободные радикалы, необходимые для зарождения цепной реакции крекинга.

Реакция образования изопрена при крекинге осложнена большим числом побочных превращений. Однако на практике селективность целевого превращения может быть доведена до 60—70%. К числу недостатков HBr относится его коррозионная активность, особенно при высоких температурах. Впрочем, для инициирования крекинга изогексенов могут быть применены и другие агенты — сульфиды, тиоспирты, некоторые амины и т. д. Выход изопрена несколько повышается при введении в реакционную среду водяного пара, а также углеводородов, стабильных в условиях инициированного крекинга.

Технология производства изопрена из пропилена разрабатывалась в США, ССР и других странах. Однако до создания промышленной установки были доведены только совместные работы американских фирм Goodyear и Scientific Design, на основании которых в 1962 г. построен завод в г. Бомонте (штат Техас, США) с годовой производительностью после реконструкции 50–60 тыс. т изопрена. Сведений о сооружении каких-либо других установок по производству изопрена из пропилена пока нет. Принципиальная схема процесса изображена на рис. 11.10.

В качестве сырья используется очищенная от примесей и высушенная (алюминийалкилы не терпят следов влаги) пропан-пропиленовая фракция (ППФ).

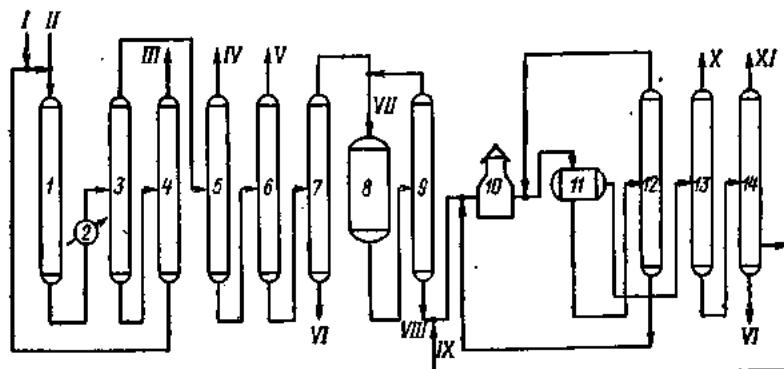


Рис. 11.10. Схема процесса получения изопрена из пропилена (метод фирмы Goodyear):

I — реактор димеризации; 2 — теплообменник; 3—7, 9, 12—14 — ректификационные колонны; 8 — реактор изомеризации; 10 — пиролизная печь; 11 — отстойник; I — трипропилалюминий; II — свежая ППФ; III—2,4-диметил-1-гептен; IV—возвратная ППФ; V — промежуточная фракция; VI — высококипящие углеводороды; VII — 2-метил-1-пентен-1; VIII — 2-метил-2-пентен; IX — водный раствор инициатора; X — изобутилен-изоамиленовая фракция; XI — изопрен.

Катализатор — трипропилалюминий — используется в виде раствора в олигомерах пропилена. Синтез 2-метил-1-пентена проводится при давлении 20 МПа и времени пребывания в реакторе I около 40 мин. Степень превращения пропилена составляет 70–80%; выход фракции димеров в расчете на прореагировавший олефин около 97%, содержание 2-метил-1-пентена во фракции не менее 90%. На выходе из реакторного блока, состоящего из двух реакторов, реакционная смесь дросселируется до давления, близкого к атмосферному, конденсируется в теплообменниках 2 и поступает в систему разделения. Первой операцией является отделение катализатора и олигомеров на испарительной колонне 3. Кубовая жидкость из колонны возвращается в реактор, пройдя колонну 4, из которой выводится избыточное по балансу количество олигомеров, в основном 2,4-диметил-1-гептена. Погон колонны 3 направляется на систему колонн 5–7, где из него последовательно отгоняется возвратная ППФ, промежуточная фракция и, наконец, 2-метил-1-пентен.

Вторая стадия — изомеризация 2-метил-1-пентена в 2-метил-2-пентен — осуществляется в паровой фазе при 150–300 °C над неподвижным слоем твердого кислотного катализатора в реакторе 8. Объемная скорость сырья 0,5–1,5 ч⁻¹. Выход 2-метил-1-пентена достигает 99% в расчете на превращенный 2-метил-1-пентен, при степени превращения последнего 70–75%. Межрегенерационный цикл работы катализатора составляет 200 ч. Образовавшаяся в качестве примеси не большое количество 4-метил-2-пентена отгоняется вместе с непревращенным 2-метил-1-пентеном на колонне ректификации 9, погон которой возвращается в реактор изомеризации. Кубовый продукт этой колонны 2-метил-2-пентен направляется на третью стадию.

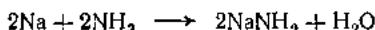
Инициированный крекинг 2-метил-2-пентена осуществляется в пиролизной печи 10. Смесь паров углеводорода и водного раствора инициатора (вначале на установке применялся НВг, позднее замененный на другой агент) на входе в печь смешивается с перегретым водяным паром. Продукты пиролиза на выходе из печи подвергаются закалке и конденсируются, причем конденсат расслаивается в отстойнике 11, из которого нижний водный слой после упаривания в колонне 12 (отгоняется избыточное количество воды) возвращается на крекинг. Верхняя органическая фаза поступает на систему колонн 13 и 14, где в качестве погона первой из них отбираются низкокипящие примеси, а на второй — целевой продукт — изопрен. Неразложенный 2-метил-2-пентен возвращается в реактор 10. Положительная особенность процесса разложения 2-метил-2-пентена заключается в том, что в ходе его практически не образуются углеводороды, затрудняющие выделение изопрена высокой степени чистоты методом обычной ректификации.

С помощью системы колонн 13 и 14, каждая из которых содержит 96 тарелок (высота 54 м), выделяется продукт с концентрацией около 97%, пригодный для полимеризации. В состав легкой фракции входят в основном изобутилен и 2-метил-1-бутилен, тяжелой (боковой отбор) — 2-метил-2-бутилен и пипериден. Из куба выдается смесь более высококипящих углеводородов.

11.6. Синтез изопрена из ацетилена и ацетона

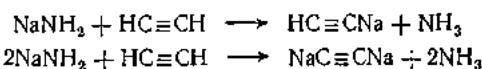
Одним из первых технических методов получения изопрена является синтез на основе ацетилена и ацетона. Этот синтез базируется на так называемой реакции этинилирования — присоединении ацетилена к полярным двойным связям с сохранением тройной связи, под влиянием щелочных агентов. Реакция этинилирования была открыта практически одновременно в самом конце XIX в. Нефом и Фаворским. Последним эта реакция разрабатывалась именно в направлении взаимодействия ацетилена с ацетоном с получением ацетиленового спирта и его превращения в изопрен, благодаря чему весь этот синтез получил название метода Фаворского.

В более ранних работах этинилирование ацетона осуществлялось под влиянием калиевой щелочи, применявшейся в виде суспензии в эфирном растворе, что сопряжено с целым рядом технологических неудобств. Позже было найдено, что аналогичный эффект может быть достигнут и в случае употребления гомогенных растворов щелочи в спиртах, например в бутаноле. Однако в настоящее время наиболее перспективным считается проведение реакции в жидким аммиаке. В растворе аммиака реакцию этинилирования катализируют все щелочные и щелочно-земельные металлы, эффективность которых возрастает с уменьшением их электропротивительности. Характерным примером рассматриваемого варианта является проведение этинилирования ацетона в аммиачном растворе натрия. При непосредственном растворении металлического натрия в жидким аммиаке при температуре ниже 0 °C образуется амид натрия (так называемый содамид):

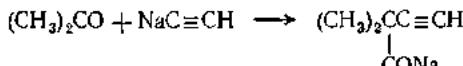


Эта реакция ускоряется в присутствии Na_2O или некоторых солей железа, кобальта или никеля, например девятиводного гидрата $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Действием ацетилена на амид натрия получаютmono- или дизамещенное натриевое производное ацетилена:

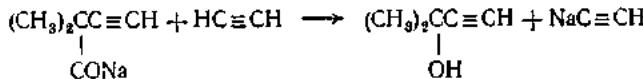


Действием ацетиленда натрия на ацетон получают алкоголят ацетиленового спирта:

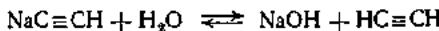


В присутствии KOH на первом этапе образуется ацетиленид калия, реагирующий с ацетоном аналогично ацетилениду натрия.

В избытке ацетилена алкоголят восстанавливается до свободного спирта



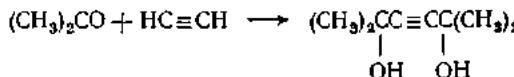
Ацетилениды щелочных металлов легко гидролизуются в присутствии влаги



однако даже сравнительно небольшой избыток ацетилена сдвигает это равновесие влево.

На рис. 11.11 представлены кинетические кривые превращения ацетона при взаимодействии с ацетиленом в жидким аммиаке в присутствии щелочного катализатора. Уже при -10°C время достижения полного превращения ацетона измеряется минутами. Реакция этинилирования имеет первый порядок по ацетилену, порядок, равный $\frac{1}{2}$, по катализатору и отрицательный порядок ($-\frac{1}{2}$) по ацетону.

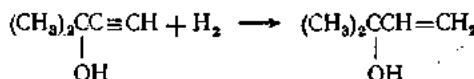
При наличии избытка ацетона во всех модификациях синтеза образуется 1,1,4,4-тетраметил-2-бутин-1,4-диол — кристаллическое вещество с $T_{\text{пл}} 92,5^{\circ}\text{C}$:



В реакционных смесях обнаружены также небольшие количества продуктов уплотнения ацетона — окси мезитила и диацетонового спирта.

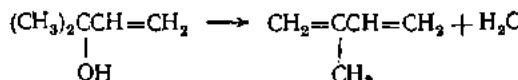
Дальнейшее превращение ацетиленового спирта в изопрен может осуществляться двумя путями. По первому варианту, подробно изученному еще Фаворским, ацетиленовый спирт подвергается селективному гидрированию с получением соответствующего изоамиленового спирта — диметилвинилкарбинола. Последний дегидрируется в изопрен. По другому варианту ацетиленовый спирт вначале дегидрируется с получением изопропенилацетиlena, а затем последний подвергается селективному гидрированию в изопрен.

Для селективного гидрирования диметилацетиленилкарбинола обычно применяют твердые катализаторы на основе палладия:



Роль модификаторов (родан- α -нафтол, металлический осмий или рутений, ацетаты свинца или меди и т. д.) заключается в резком снижении скорости реакции полного гидрирования с получением насыщенного изоамилового спирта. Высокий выход (практически полное превращение исходного реагента при селективности 99%) достигается также при электрохимическом гидрировании ацетиленового спирта в присутствии никелевого катализатора.

Дегидратация диметилвинилкарбинола, так же как и аналогичные, хорошо изученные реакции многих других спиртов, протекает под влиянием кислотных катализаторов как в жидкой, так и в паровой фазах. Близкий к теоретическому выход изопрена наблюдается при парофазной дегидратации над активированной окисью алюминия при $200-300^{\circ}\text{C}$.



Технология промышленного производства изопрена из ацетилена и ацетона разработана фирмой SNAM Progetti (Италия) в 60-х гг. В 1970 г. состоялся пуск промышленной установки годовой производительностью 30 тыс. т изопрена, соору-

жечной фирмой Апс в г. Равенне. Схема установки представлена на рис. 11.12. Сырье — сжиженная смесь аммиака и ацетилена, ацетон и раствор катализатора щелочной природы поступает в реактор 1, температура в котором находится в пределах 10—40 °С (давление 2,0—2,5 МПа). Реакцию ведут при некотором избытке аммиака для того, чтобы исключить образование продуктов конденсации ацетона. Реакционная смесь направляется в «стоппер-реактор» 2, куда подается специальный реагент, дезактивирующий катализатор и прерывающий таким образом процесс. Далее продукты реакции поступают в газосепаратор 3, где давление дросселируется до атмосферного. Выделяющийся в виде паров аммиак совместно с непрореагировавшим ацетиленом компримируется и возвращается в реактор 1, а смесь жидких продуктов подается на ректификационную колонну 4. В качестве погона этой колонны отбираются остатки непрекращенного ацетона, также возвращаемого на синтез. Кубовый продукт направляется на колонну выделения ацетиленового спирта 5. Поскольку вместе с катализатором и стоплером в систему вводилась вода, синтезированный продукт отгоняется в виде гомогенного водного азеотропа, т. е. в сравнительно мягких условиях. Выделенный азеотроп ацетиленового спирта непосредственно направляется на гидрирование. Из куба колонны 5 выводится водный раствор продуктов разложения катализатора.

Гидрирование ацетиленового спирта в диметилвинилкарбинол осуществляется на суспензии катализатора, представляющем собой коллоидальный палладий, осажденный на носителе, с добавкой модификатора. Реакция протекает в системе из двух реакторов 6 (на рисунке показан один) при 30—80 °С и давления 0,5—1,0 МПа. Гидрирование происходит с выходом, близким к теоретически возможному. Продукты реакции проходят газосепаратор 7. Непрореагировавший водород возвращается на гидрирование. Водная суспензия катализатора отделяется от органических продуктов с помощью центрифуги 8 и также возвращается в реактор 7. Сырье 2-метил-3-бутен-2-ол испаряется в теплообменнике 9 и поступает в реактор дегидратации 10. Превращение изоамиленового спирта в изопрен осуществляется в стационарном слое высококоинт. окиси алюминия при атмосферном давлении и 250—300 °С. Цикл контактирования длится более 100 ч, после чего катализатор подвергается окислительной регенерации. Степень превращения изоамиленового спирта достигает 97%. Контактный газ конденсируется и подвергается водной отмыке в промывной колонне 11, в сочетании с отпарной колонной 12. Отмытый изоамиленовый спирт возвращается на контактирование. Изопрен-сырец направляется на систему колонн экстрактивной ректификации 13 и 14, пройдя которые мономер достигает степени чистоты 99,9%.

Рис. 11.11. Кинетические кривые превращения ацетона при взаимодействии с ацетиленом в жидком аммиаке при различных температурах.

можному. Продукты реакции проходят газосепаратор 7. Непрореагировавший водород возвращается на гидрирование. Водная суспензия катализатора отделяется от органических продуктов с помощью центрифуги 8 и также возвращается в реактор 7. Сырье 2-метил-3-бутен-2-ол испаряется в теплообменнике 9 и поступает в реактор дегидратации 10. Превращение изоамиленового спирта в изопрен осуществляется в стационарном слое высококоинт. окиси алюминия при атмосферном давлении и 250—300 °С. Цикл контактирования длится более 100 ч, после чего катализатор подвергается окислительной регенерации. Степень превращения изоамиленового спирта достигает 97%. Контактный газ конденсируется и подвергается водной отмыке в промывной колонне 11, в сочетании с отпарной колонной 12. Отмытый изоамиленовый спирт возвращается на контактирование. Изопрен-сырец направляется на систему колонн экстрактивной ректификации 13 и 14, пройдя которые мономер достигает степени чистоты 99,9%.

Расход сырья, энергоресурсов и вспомогательных средств на 1 т изопрена-ректификата приведен ниже:

Ацетон, кг	998
Ацетилен, кг	525
Водород, м ³	450
Аммиак, кг	5

Пар (0,6 МПа), т	9
Электроэнергия, кВт	800
Вода (25 °C), м³	500
Метан (или эквивалентное топливо), м³	40
Катализатор и химикаты, долл.	12

Характерно, что приведенные расходные показатели, полученные на промышленном агрегате, по основным видам сырья на 3–12%, а по энерго затратам на 60–80% превосходят предварительно опубликованные фирмой значения (результаты эксплуатации пилотной установки).

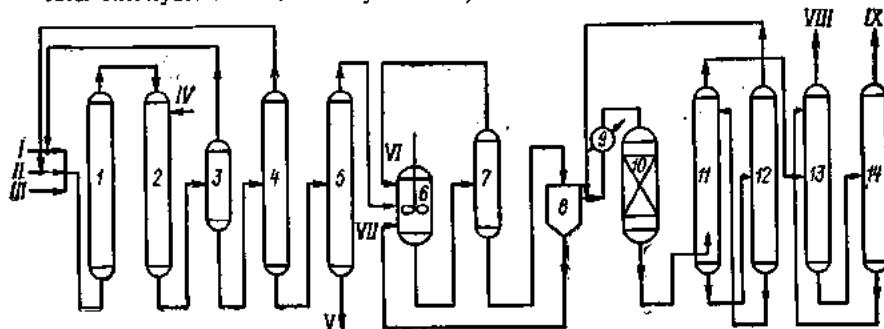


Рис. 11.12. Схема синтеза изопрена из ацетилена и ацетона (метод фирмы SNAM Progetti)

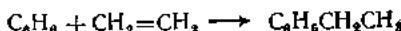
1 — реактор этинилирования ацетона; 2 — «стоппер-реактор»; 3, 7 — сепараторы; 4 — колонка выделения ацетона; 5 — колонна выделения водного азеотропа ацетиленового спирта; 6 — реактор гидрирования; 8 — центрифуга; 9 — испаритель; 10 — реактор дегидратации; 11, 12 — колонны водной отмычки; 13, 14 — колонны экстрактивной ректификации;
15 — аммиак, ацетилен; 16 — ацетон; 17 — катализатор; 18 — «стоппер»; V — сточные воды; VI — водород; VII — суспендированный катализатор; VIII — топливный газ; IX — изопрен.

К недостаткам метода следует отнести многостадийность, а также дефицитность сырья, в особенности ацетилена. К исходным реагентам также предъявляются весьма высокие требования по их чистоте (99,0—99,7%).

11.7. Получение стирола и α -метилстирола

Среди мономеров для производства каучука общего назначения стирол по объему производства находится на третьем месте, уступая дивинилу и изопрену. До появления стереорегулярных полибутадиеновых и полизопреновых каучуков, производство которых существует с начала 60-х гг., бутадиен-стирольные каучуки были наиболее массовыми среди всех выпускавшихся эластомеров *. Однако в отличие от технических синтезов дивинила и изопрена, отличающихся большим разнообразием, производство стирола, со времени его создания в США и в Германии (конец 30-х гг.), осуществлялось главным образом одним единственным способом — дегидрированием этилбензола. Этот метод отличается простотой и эффективностью и практически не устарел до настоящего времени.

Этилбензол содержится во фракции ароматических углеводородов C₈ — продуктах каталитического риформинга (см. гл. 5), откуда он может быть выделен методом сверхчткой ректификации (см. т. I, гл. 5). Однако этот продукт дорог, и на практике этилбензол получают путем алкилирования бензола этиленом по реакции **:



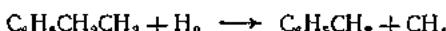
* Необходимо иметь в виду, что большая часть вырабатываемого стирола идет на получение пластмасс.

** Технологию алкилирования бензола см. на стр. 99 сл.

Этилбензол подвергают катализитическому дегидрированию в стирол:



Важнейшими побочными реакциями, протекающими параллельно с основным превращением, являются процессы частичного или полного деалкилирования этилбензола:



Впервые стиrol был получен в 1967 г. Бертло, пропускавшим пары этилбензола через раскаленную трубку. Позднее для дегидрирования этилбензола было предложено большое число катализаторов, в основном представляющих окиси металлов II, IV, V и VII групп, компактные или на носителе. Так, до середины 50-х гг. в ряде стран, в том числе и в СССР, широкое промышленное применение

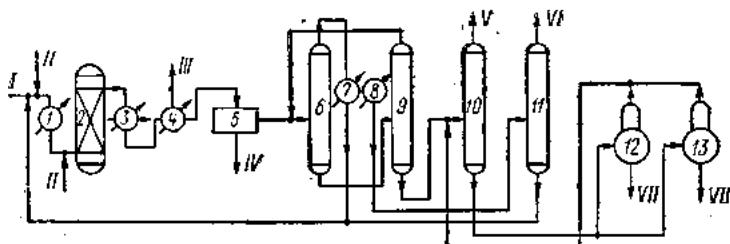


Рис. 11.13. Схема получения стирола каталитическим дегидрированием этилбензола в аднабатическом реакторе;

1, 3, 4, 7, 8 — теплообменники; 2 — реактор дегидрирования; 5 — отстойник; 6, 9—11 — ректификационные колонны; 12, 13 — перегонные кубы;
 I — этилбензол; II — водяной пар; III — топливный газ; IV — водный конденсат;
 V — стирол; VI — бензольно-толуольная фракция; VII — высококипящие отходы.

находил так называемый стирол-контакт, представляющий собой смесь следующих компонентов [% (масс.)]: ZnO — 80, Al_2O_3 — 5, MgO — 5, CoO — 5, K_2SO_4 — 2,5, $K_2Cr_2O_7$ — 2,5. Этот катализатор обеспечивал при контактировании смеси этилбензола с водяным паром в изотермических трубчатых реакторах степень превращения на уровне 42—44%, при селективности 86—88%, причем срок службы катализатора при условии периодической регенерации составлял 10—18 мес. Имеются предложения об использовании для дегидрирования этилбензола хромникель-фосфатных катализаторов, окисей сурьмы, титана, меди и т. д. Однако в последние годы наибольшее распространение получили катализаторы на основе окиси железа, одни из первых образцов которых был предложен фирмой Esso под индексом 1707. Промышленный катализатор Shell-105 имеет состав [% (масс.)]: Fe_2O_3 — 75—80; K_2CO_3 — 15—20; Cr_2O_3 — 2—3; SiO_2 — 0,1—0,5. Катализатор G-48 фирмы Hirdler (ФРГ) содержит 55% (масс.) Fe_2O_3 , 35 — K_2CO_3 , 7 — каолина, 28 — Cr_2O_3 и 0,2 — CaO . К этому же типу относятся отечественные промышленные катализаторы марки КС (КС-1, КС-2 и т. д.), а также К-22, К-24 и К-26*. Катализаторы на основе окиси железа обеспечивают значительно более высокую степень превращения этилбензола и успешно эксплуатируются в высокопроизводительных адиабатических реакторах. На отечественных заводах в адиабатических реакторах шахтного типа на катализаторе К-22 достигается степень превращения до 50% при селективности 87—90% (масс.).

За счет проведения адиабатического дегидрирования в две ступени и введения межступенчатого перегревателя степень превращения этилбензола удается повысить до 60% при сохранении селективности практически на том же уровне.

На рис. 11.13 изображена технологическая схема процесса получения стирола каталитическим дегидрированием этилбензола в адиабатическом реакторе.

* Характеристика катализаторов дегидрирования этилбензола и кумола приведена в т. I, гл. 7.

Смесь прямого и возвратного стирола разбавляется водяным паром и поступает на испарение и перегрев в систему теплообменников 1. Нагретая до 520—530 °С смесь направляется в нижнюю часть вертикального туннельного реактора шахтного типа (см. т. I, гл. 3). На входе в реактор к смеси добавляется перегретый водяной пар, расход которого вычисляется из его теплосодержания с учетом количества теплоты, необходимого для компенсации эндотермического теплового эффекта. Пары реакционной смеси при температуре около 600 °С проходят снизу вверх через слой окисного катализатора и выходят из верхней части реактора. Периодически катализатор подвергается окислительной регенерации. Теплота контактного газа частично рекуперируется в кotle-utiлизаторе 3, после чего пары конденсируются в системе конденсаторов 4, охлаждаемых последовательно водой и рассолом. Жидкие продукты расслаиваются в отстойнике 5. Нижний водный слой из отстойника может использоваться для получения пара или сливаются в канализацию. Верхняя органическая фаза — так называемое печное масло — направляется на систему ректификационного разделения.

Стирол является продуктом, весьма склонным к термической полимеризации, причем чистка забитой твердым полимером аппаратуры и трубопроводов — это сложная и трудоемкая операция. Поэтому перегонка смесей, содержащих стирол, при атмосферном давлении недопустима. Все колонны ректификации стирола работают под вакуумом (остаточное давление 3,99—6,65 кПа). Для четкого отделения стирола от низко- и высококипящих примесей применяется система из трех последовательно соединенных колонн и одного перегонного куба. Помимо чисто инженерно-технических соображений, такое секционирование ректификационной системы имеет целью уменьшить перепад давления между верхом и кубом и тем самым воспрепятствовать повышению температуры в нижних частях колонн. В качестве стабилизаторов при перегонке стирола служат небольшие добавки *n*-хинона, *n*-трет-бутилпирокатехина и др.

Смесь продуктов реакции поступает на первую по ходу вакуумную колонну 6. Погон этой колонны конденсируется в системе из водных 7 и рассольных 8 конденсаторов. В системе 7 конденсируется в основном непревращенный этилбензол, который возвращается на дегидрирование. В системе 8 конденсируются более летучие продукты — бензол и толуол — с примесью этилбензола. Кубовый продукт колонны 6 поступает на дополнительную отгонку низкокипящих примесей на колонну 9. Погон этой колонны присоединяется к питанию колонны 6, а кубовая жидкость подается на колонну выделения стирола-ректификата 10. Остаток из куба колонны 10, содержащий около 40% стирола (остальное количество — это высококипящие примеси, полимеры, стабилизатор и т. д.), поступает на донесчрпывание в один из попеременно работающих вакуумных перегонных кубов 12 или 13. Отогнанный стирол возвращается на питание колонны 10, а остаток сжигается.

На колонне 11 происходит четкое отделение бензольно-толуольной фракции от увлеченного с нею этилбензола, также возвращаемого на контактирование.

Состав стирола-ректификата: стирола — 99,8%, этилбензола — 0,2%.

Характерной особенностью производства стирола дегидрированием этилбензола в адабатических реакторах является высокая мощность единичных агрегатов, достигающая годовой производительности по стиролу 200—250 тыс. т и более. Из числа перспективных направлений получения стирола следует выделить процесс совместного получения этого мономера и окиси пропилена сопряженным окислением (см. гл. 6).

Производство α -метилстирола по объему значительно уступает стиролу. Однако выработка этого мономера в большинстве развитых стран не уменьшается. Основной метод получения α -метилстирола — это каталитическое дегидрирование изопропилбензола (кумоля) — процесс, во многом аналогичный рассмотренному выше процессу получения стирола как на стадии алкилирования бензола пропилением, так и при превращении кумола в α -метилстирол.

Для дегидрирования кумола применяются те же катализаторы, что и для получения стирола, при практически том же разбавлении водяным паром. В ССР в настоящее время используются катализаторы К-22 и КМС. Поскольку условия термодинамического равновесия реакции дегидрирования для изопропилбензола более благоприятны, чем для этилбензола (см. т. I, гл. 2), α -метилстирол синтезируют при температурах на 80—100 °С ниже, чем дегидрирование этилбензола. При степени превращения 60—70% селективность превышает 90%. Разработаны

катализаторы, практически не требующие регенерации и в двухступенчатых однобатических реакторах обеспечивающие степень превращения кумола до 90%.

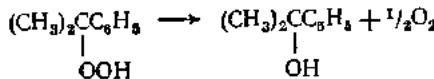
Существенно отметить, что при дегидрировании чистого кумола при температурах выше 520—530 °C в продуктах реакции обнаруживаются в заметных количествах пропил- и пропенилбензолы. Однако образование этих веществ, происходящее вследствие соответствующей изомеризации кумола, легко подавить, если добавить к сырью 1—1,5% пропилензола.

В отличие от стирола, α -метилстирол не проявляет склонности к термополимеризации даже при 160—170 °C, однако он чрезвычайно легко окисляется кислородом воздуха, образуя вредные для последующей полимеризации кислородсодержащие продукты. Поэтому применяемые ингибиторы должны одновременно подавлять как самопроизвольную полимеризацию, так и окислительное превращение кумола. Наиболее эффективный ингибитор — смесь гидрохинона с *n*-гидроксицианифениламином и тиодифениламином. В настоящее время освоен выпуск α -метилстирола чистотой 99,7—99,9%.

α -Метилстирол может быть получен из кумола еще одним способом — окислительным. Этот метод был разработан в СССР в 1943 г.

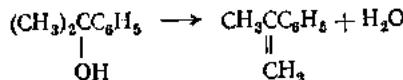
Первая стадия — окисление кумола в гидроперекись — совершенно аналогична получению гидроперекиси изопропилбензола в процессе получения фенола и ацетона (см. гл. 6).

На второй стадии гидроперекись под влиянием щелочей превращается в диметилфенилкарбинол (в отличие от ее разложения на фенол и ацетон в кислой среде):



Эта реакция, идущая при 90—130 °C, была открыта в 1943 г. Удрисом.

Третьей, последней, стадией процесса является каталитическая дегидратация диметилфенилкарбинола. Как и большинство других процессов дегидратации спиртов, это превращение осуществляется под влиянием окиси алюминия при 320 °C:

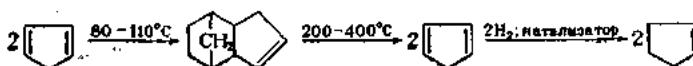


В настоящее время прекращена промышленная эксплуатация этого метода, как менее экономичного по сравнению с прямым дегидрированием.

11.8. Получение циклоолефинов

Весьма перспективными мономерами являются также многие циклоолефины, полимеризацией которых получают так называемые полиналеномеры — новый тип каучуков с весьма цепкими техническими свойствами. Наиболее распространенный мономер этой группы — цикlopентен. Сырьем для получения цикlopентена является циклопентадиен (ЦПД).

Последний частично в виде димера содержится в продуктах коксования каменного угля, а также во фракциях C_5 пиролиза нефтепродуктов, где его концентрация обычно составляет 10—20%. Для выделения ЦПД из C_5 -фракции его вначале полностью димеризуют, нагревая всю смесь до 80—110 °C в течение 3—4 ч, после чего димер выделяют ректификацией и вновь превращают в мономер пиролизом при 200—400 °C. Гидрирование ЦПД до цикlopентена осуществляется в присутствии катализаторов, представляющих собой металлы VII группы (главным образом Ni, а также Pd, Ru и Rh), на носителе или без него при атмосферном давлении и умеренной температуре (до 50—70 °C). При этом может быть достигнута селективность, близкая к теоретической. Суммарная схема превращений ЦПД выглядит таким образом:



Из числа других циклоолефинов необходимо выделить циклооктадиен C_8H_{14} и циклододцен $C_{12}H_{22}$. Эти углеводороды получают соответственно ди- или трициклоолигомеризацией дивинила на катализаторах типа Циглера $[TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3]$ с последующим селективным гидрированием полученного циклооктадиена или циклододекатриена. Эта реакция также протекает в присутствии катализаторов на основе металлов VIII группы, но в более жестких условиях (температура до 170 — 180 °С, давление до 23 МПа). Однако наилучшие результаты (степень превращения и селективность до 98—99%) получены при гидрировании циклододекатриена в присутствии гомогенных катализитических систем на основе карбонилов кобальта и триалкилfosфинов, например системы из гидрокарбонила кобальта $HCo(CO)_3$ и трибутилфосфина $R(C_4H_9)_3$, при 140 — 150 °С и 6 МПа.

В ФИН разработан селективный катализатор на основе поликалкилалюминия и производных переходных металлов высшей валентности. Катализатор растворен в сырье. Состав получаемого по методу ФИН циклопентена:

Циклопентен, % (масс.)	99,00
Олефины, %	1000
Циклопентадиен, %	50

Расходные показатели на 1 т циклопентена:

Циклопентадиен 90%-ный, т	1,16
Водород 95%-ный, м ³	$450 \cdot 10^6$
Электроэнергия, кВт·ч	100
Пар низкого давления, т	4,5
Холод, фригогори	20 000

Литература

- Баринов Н. С. и др. ЖПХ, 1974, т. 48, № 3, с. 690—691.
 Крючков А. П. Общая технология синтетических каучуков. М., «Химия», 1969.
 Литвин О. Б. Основы технологии синтеза каучука. М., Госхимиздат, 1959.
 Немцов и др. Хим. наука и пром., 1957, № 2, с. 305.
 Огородников С. К., Ильин Г. С. Производство изопрена. Л., «Химия», 1973. 296 с.
 Основные мономеры для синтеза каучуков. В кн.: Синтетический каучук. Под ред.
 И. В. Гармонова. Л., «Химия», 1976, с. 652—739.
 Смирнов Н. Н. Синтетические каучуки. Л., Госхимиздат, 1954.
 Тюряев И. Я. Теоретические основы получения бутадиена и изопрена методами дегидрирования. Киев, «Наукова думка», 1973.
 Misawa R., Ogata G. Bull. Chem. Soc., Japan, 1967, v. 40, p. 2718—2719.
 Франц. пат. 2015492, 1970.

12. ПРОЦЕССЫ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ И ДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

Первые исследования в области галогенирования были подчинены теоретическим задачам и более 100 лет не находили существенного практического применения. Всесторонние теоретические исследования послужили фундаментом для быстрого роста многотоннажного производства галогенпроизводных.

Сейчас галогенирование (главным образом хлорирование) углеводородов и других органических соединений является одним из важнейших направлений нефтехимического синтеза. Этим методом производят многочисленные продукты, находящие разнообразное применение в народном хозяйстве:

мономеры и полупродукты для получения высокомолекулярных соединений (винилхлорид, хлоропрен,monoхлортрифторметан, тетрафторэтилен, 1,2-дихлорэтан и др.);

промежуточные продукты органического синтеза (хлористый метил, этил, аллил и бензил, хлорбензол, хлоргидрины и пр.), применяемые как алкилирующие агенты, а также для получения ряда ценных веществ (хлоролефинов, окисей олефинов, спиртов, фенола и др.);

ядохимикаты (гексахлорциклогексан, производные гексахлорцикlopента-дисена, ДДТ и др.);

хладагенты (хладоны или фреоны) — фторхлорпроизводные метана и этана (в частности, CF_2Cl_2);

продукты, используемые в медицине (хлористый этил, иodoформ, хлороформ и др.);

смазочные масла и гидравлические жидкости (перфторуглероды);

растворители (хлористый метилен, четыреххлористый углерод, дн- и трихлорэтан, три- и тетрахлорэтилен и др.).

Преобладающая часть (80%) хлорорганических продуктов используется в качестве сырья для получения современных полимерных материалов (пластмасс и синтетических смол, химических волокон и синтетического каучука), в производстве синтетических моющих средств, пестицидов, красителей, медикаментов и др. Около 20% хлорорганических продуктов находит самостоятельное применение (растворители, ингибиторы и др.).

Ниже представлены масштабы производства (в млн. т) ряда галогенорганических продуктов в США в 1970 г.:

Дихлорэтан	3,38	Хлорбензол	0,22
Винилхлорид	1,84	Метилхлороформ	0,17
Четыреххлористый углерод	0,46	Дихлордифторметан	0,17
Тетрахлорэтилен	0,32	Дибромэтан	0,133
Этилхлорид	0,31	Трихлордифторметан	0,11
Трихлорэтилен	0,28	Хлороформ	0,11

В Советском Союзе производятся в основном низшие галогенпроизводные (хлористые метил и метилен, хлороформ, четыреххлористый углерод, дихлорэтан, хлористый этил и др.).

Галогенпроизводные широко применяются в качестве полупродуктов, растворителей, мономеров и, особенно, средств защиты растений. Производство только инсектофунгицидов в СССР в 1970 г. достигло примерно 0,5 млн. т, а за 1971—1974 гг. увеличилось почти в 1,5 раза.

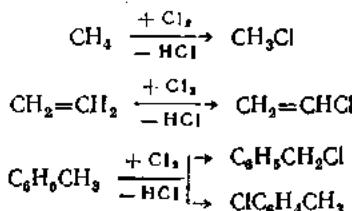
Наибольшее значение имеет синтез алифатических хлорпроизводных, в меньшей степени используются хлорирование ароматических соединений, процессы фторирования, бромирования и иодирования.

12.1. Физико-химические основы

В зависимости от типа органического соединения, природы галогена или галогенирующего агента процессы галогенирования осуществляются либо замещением различных атомов или функциональных групп на атомы галогена, либо присоединением галогенирующих агентов по ненасыщенным связям органических соединений, а также к атомам, находящимся в наименее валентном состоянии.

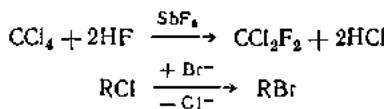
Галогенирование методом замещения иногда называют субSTITUTивным, а галогенирование методом присоединения — аддитивным.

Из реакций замещения в промышленности применяется замещение атомов водорода, атомов галогена или гидроксильных групп. Наибольшее значение имеет замещение атомов водорода на галоген, которое может происходить как при насыщении и ненасыщенном атомах углерода, так и в ароматическом ядре:

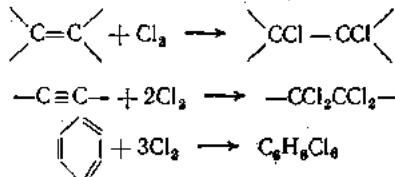


Различные производные углеводородов (алкилгалогениды, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, нитросоединения и др.) сохраняют способность к замещению.

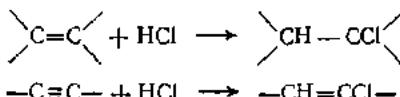
Замещение одного атома галогена на другой имеет значение для синтеза фтор-, бром- и иодопроизводных из более доступных хлорорганических соединений. При получении фторзамещенных обычно используют фтористый водород, а для бром- и бромзамещенных — соли HI и HBr :



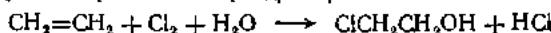
При аддитивном галогенировании галогены способны присоединяться по двойной, тройной и ароматической связям:



Галогеноводороды также присоединяются по двойной и тройной связям (реакция гидрогалогенирования)



а олефины вступают в реакцию хлоргидринирования:



Различные производные углеводородов, содержащие двойные и тройные связи (хлоролефины, ненасыщенные спирты, альдегиды, карбоновые кислоты и т. д.), также проявляют способность к перечисленным реакциям.

Особый случай аддитивного галогенирования представляет присоединение галогенов к атому, находящемуся в низшем валентном состоянии. Примером служит синтез фосгена из окиси углерода и хлора:



Реакции галогенирования сильно различаются по энергетическим характеристикам. Тепловые эффекты реакций уменьшаются в ряду $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$. Энергия связей C — галоген падает с увеличением атомной массы галогена и примерно равна (Дж/моль): для C—F — 485; для C—Cl — 293; для C—Br — 239; для C—I — 180.

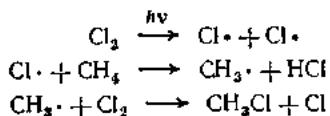
Действие фтора на органические соединения сопровождается очень большим выделением тепла, которое превышает энергию разрыва связей C—C и C—H; если не принять мер предосторожности, прямое фторирование углеводородов приведет к их глубокому разложению.

Реакции замещения атомов водорода на фтор, хлор и бром экзотермические и необратимые. То же относится и к присоединению этих галогенов по ненасыщенной связи при умеренных температурах (примерно до 400 °C).

Высокая экзотермичность процессов галогенирования играет важную роль при их технологическом оформлении.

Непосредственное взаимодействие иода с углеводородами — процесс равновесный. Прямое иодирование углеводородов встречает определенные трудности, поэтому иодпроизводные чаще получают другими путями.

Галогенирование соединений жирного ряда представляет собой типичный радикально-цепной процесс:



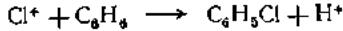
Обрыв реакционной цепи происходит в результате рекомбинации атомов хлора:



или в результате реакции между атомом хлора и метильным радикалом:



Хлорирование (бромирование) ароматических углеводородов протекает по ионному механизму с участием галоген-катиона:



Однако при высокой температуре возможно галогенирование ароматических соединений и по радикальному механизму. Так, бромирование бромбензола при 450—500 °C ведет к преимущественному образованию *m*-диглобензола, тогда как обычно в соответствии с правилами ориентации образуется смесь *o*- и *n*-диглобензолов. Разница в механизмах галогенирования соединений жирного и ароматического рядов ведет к тому, что в присутствии FeCl_3 галогенирование жирно-ароматических соединений можно направить в ядро, тогда как УФ-облучение и повышенная температура способствуют замещению водородного атома в боковых цепях.

Фтор, как самый электроотрицательный элемент, неспособен переходить в состояние F^+ , поэтому фторирование всегда представляет собой радикально-цепной процесс.

В зависимости от характера радикала, с которым связан атом галогена, различают первичные, вторичные и третичные галогензамещенные углеводороды:



Простейшим представителем вторичных галогензамещенных углеводородов является изопропилгалогенид $(\text{CH}_3)_2\text{CHX}$, третичных — *трет*-бутилгалогенид $(\text{CH}_3)_3\text{CX}$.

Последовательное замещение атомов водорода в группе CH_3 атомами галогена ведет последовательно к соединениям RCH_2X , RCHX_2 и RCX_3 , что соответствует постепенному возрастанию степени окисленности исходного углеводорода: действительно, гидролиз моногалогенипроизводных ведет к спиртам, дигалогенипроизводных — к альдегидам или кетонам, тригалогенипроизводных — к кислотам: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{CH}_3\text{CX}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3$; $\text{CH}_3\text{CX}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$.

12.2. Производство важнейших галогенипроизводных углеводородов

Хлорметаны

Рост производства хлорпроизводных метана обусловлен увеличением спроса со стороны потребителей. Так, в 1970 г. суммарное производство хлорметанов по сравнению с 1960 г. возросло в 2,8 раза. Наиболее многотонажным продуктом среди хлорпроизводных метана является четыреххлористый углерод. Методы производства хлорметанов и основные области их применения приведены в табл. 12.1.

В производстве хлористого метила, хлористого метилена и хлороформа хлорирование метана вытеснило методы, основанные на использовании более дорогих видов сырья — метанола и этанола; в производстве четыреххлористого углерода хлорирование углеводородного сырья, в том числе и хлортранических отходов фракций C_1 — C_3 , вытеснило менее экономичный сероуглеродный метод. Наряду с этим становится перспективным процесс совместного получения четыреххлористого углерода и перхлорэтилена, основанный на деструктивном хлорировании углеводородного сырья при 550—600 °C.

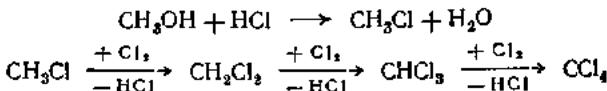
Среди капиталистических стран крупнейшим производителем хлорметанов являются США. Большим достижением в области производства хлорпроизводных углеводородов, в частности хлорметанов, явился разработанный фирмой С.-Е. Липпинс (США) процесс окислительного хлорирования (процесс Transcat).

В промышленности СССР освоено термическое хлорирование метана в реакторах объемного типа при 400—490 °C. Состав получаемых продуктов зависит главным образом от соотношения хлора и метана. Увеличенные выходы более глубоких продуктов хлорирования (CHCl_3 , CCl_4) получаются при проведении реакции по методу Чопорова. Реакцию проводят в условиях движущегося контакта — теплоносителя со ступенчатой подачей хлора. В качестве контакта может быть использован любой керамический, термически стойкий и химически инертный материал.

Четыреххлористый углерод совместно с перхлорэтиленом получают также сероуглеродным методом хлорирования кубовых остатков C_2 — C_4 .

Ниже рассматриваются основные процессы производства хлорметанов.

Получение хлорметанов гидрохлорированием метанола (процесс фирмы Vulcan Materials Co, США). По способу фирмы Vulcan Materials Co гидрохлорированием метанола производят хлористый метил, термическое хлорирование которого позволяет получать хлористый метилен, хлороформ и четыреххлористый углерод в требуемых соотношениях:



Первая промышленная установка по этому методу была пущена на заводе этой фирмы в Нью-Джерси в 1962 г.

Технологическая схема производства хлорметанов гидрохлорированием метанола представлена на рис. 12.1. Хлор смешивают с рециклом целевых продуктов — хлористыми метилом, метиленом и хлороформом, после чего вводят

Таблица 12.1

Производство и потребление хлорпроизводных метана

Продукт	Метод получения	Область применения
Хлористый метил CH_3Cl	Хлорирование метана; гидрохлорирование метанола; окислительное хлорирование метана — процесс Transcat	Производство тетраметилсилицида, кремнийорганических продуктов, бутилкаучука, метилцеллюлозы, четвертичных соединений аммония, гербицидов; в качестве растворителя, экстрагента чувствительных к теплу природных веществ, газообразного диэлектрика в электрических конденсаторах
Хлористый метилен CH_2Cl_2	Хлорирование метана; гидрохлорирование метанола; процесс Transcat	Производство полимерных пленок, пропеллеров для аэрозольных упаковок; в качестве растворителя для удаления красок с металлических поверхностей, обезвреживающего растворителя
Хлороформ CHCl_3	Хлорирование метана; хлорирование этанола; взаимодействие хлорной извести с ацетоном; процесс Transcat	Производство пропеллеров для аэрозольных упаковок, хлордифторметана, фторуглеродных пластмасс
Четыреххлористый углерод CCl_4	Хлорирование сероуглерода; хлорирование углеводородного сырья; деструктивное хлорирование углеводородного сырья — процесс совместного получения четыреххлористого углерода и перхлорэтилена; хлорлиз тяжелых остатков. Процесс Transcat	Производство дихлорфторметана, трихлорфторметана, перхлората-на; в качестве растворителя, фумиганта для зерна, пламегасителя

в реактор термического хлорирования 1. Продукты хлорирования закаливают в колонне 2 и после охлаждения в теплообменнике подают в сепаратор 3. Органическую фазу из сепаратора далее фракционируют в колонне 4, в которой отгоняют хлористый водород, а в виде кубового продукта получают смесь хлорметанов, которую подают на разделение. Часть выделенного хлористого водорода используют для гидрохлорирования метанола в реакторе 5, а оставшееся количество безводного HCl отводят в виде побочного продукта. Синтез хлористого метила в реакторе гидрохлорирования метанола можно проводить путем полной утилизации хлористого водорода, образующегося при термическом хлорировании.

Гидрохлорирование метанола осуществляют в жидкой фазе в присутствии хлорида цинка. Образующиеся при этом продукты ($\text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$) поступают в закалочную колонну 6. Для закалки используют воду; из куба колонны отводят разбавленный раствор соляной кислоты. Газообразную смесь после закалки промывают в скруббере 7 раствором щелочи. Отработанную промывную жидкость из скруббера сбрасывают в канализацию. Далее пары хлористого метила с примесью влаги поступают в колонну осушки 8. Для осушки применяют концентрированную серную кислоту; из куба колонны отводят ее разбавленный раствор.

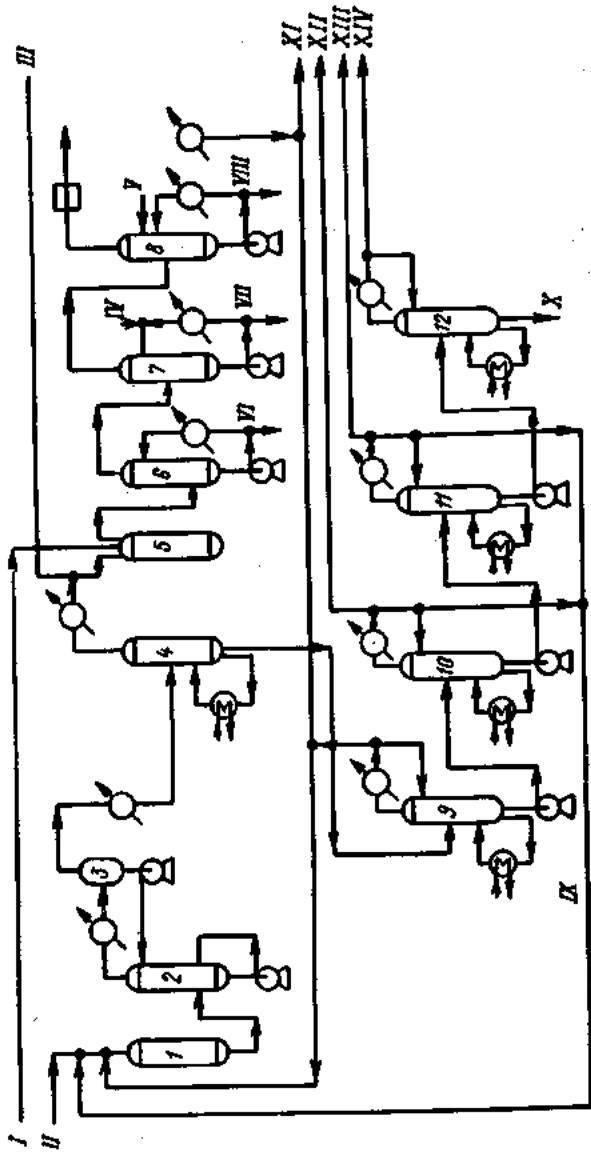


Рис. 12.1. Схема производства хлорида метанола (Фирма Vulcan Materials Co):
 I — реактор термического хлорирования; 2, 6 — закалочные колонны; 3 — сепаратор; 4 — колонна выделения HCl;
 5 — реактор гидрохлорирования; 7 — скруббер; 8 — осушитель; 9, 10, 11, 12 — колонны выделения товарных про-
 дуктов;
 I — метанол; II — хлор; III — хлористый водород; IV — раствор щелочи; V — разбавленная
 серная кислота; VI — сместь кислоты; VII — разбавленная серная кислота; VIII — сместь кислоты и мети-
 соляной кислоты; IX — промывная жидкость; X — тяжелые остатки; XI — хлористый метил; XII — хлористый метилен; XIII — хлористый метил; XIV — хлорформ; XV — четыреххлористый углерод.

Основную часть хлористого метила, получаемого гидрохлорированием метанола, направляют на термическое хлорирование с целью получения других хлорметанов, а оставшееся количество хлористого метила выделяют в виде товарного продукта.

Смесь хлорметанов из куба колонны 4 подают в серию ректификационных колонн 9—12, в которых выделяют соответственно хлористый метил, хлористый метилен, хлороформ и четыреххлористый углерод. Часть хлористого метиlena и хлороформа возвращают в реактор термического хлорирования I.

Суммарный выход хлорметанов составляет 95% (масс.) по хлору и 93—95% (масс.) по метанолу.

Hydrocarb. Process., 1975, v. 54, № 11, p. 127.

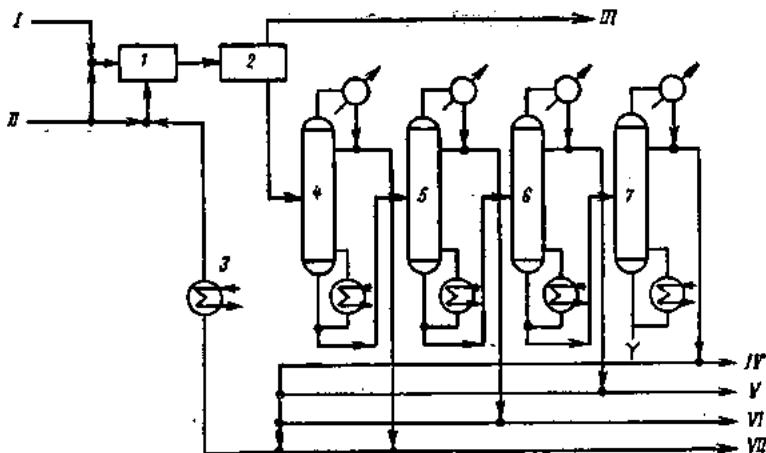


Рис. 12.2. Схема производства хлорметанов термическим хлорированием метана (фирма C. F. Brown & Co):

1 — реактор; 2 — конденсатор; 3 — испаритель; 4, 5, 6, 7 — ректификационные колонны;
 I — метан; II — хлор; III — хлористый водород в метан на выделение хлористого водо-
 рода; IV — четыреххлористый углерод; V — хлороформ; VI — хлористый метилен;
 VII — хлористый метан.

Получение хлорметанов термическим хлорированием метана (процесс фирмы C. F. Brown & Co, США). Прямое термическое хлорирование очищенного метана сухим газообразным хлором позволяет получать все четыре производных метана.

Этот процесс проводится в адиабатически работающем трубчатом реакторе. Температура рсакции поддерживается в пределах 315—427°C путем возврата четыреххлористого углерода или смеси четыреххлористого углерода и избытка низкохлорированных соединений:

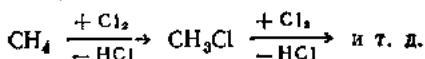


Схема производства хлорметанов термическим хлорированием метана представлена на рис. 12.2. Метан и хлор смешивают с рециркулом хлористого метила, хлористого метилена, хлороформа и вводят в реактор термического хлорирования 1.

Состав продуктов хлорирования зависит от отношения хлора к метану. При взаимодействии 2 молей хлора с 1 молем метана получаются в основном хлористый метил, хлористый метилен и хлороформ. При мольном отношении хлор/метан 2 : 4 главными продуктами являются хлороформ и четыреххлористый углерод.

Продукты хлорирования поступают в конденсатор 2. Хлористый водород из реакционных газов выделяют абсорбцией водой. Непрореагировавший метан воз-

вращают обратно в процесс. Продукты реакции подвергаются разделению на ректификационных колоннах 4.

Выход конечных продуктов (в том числе HCl) в расчете на прореагировавший хлор близок к теоретическому, на метан — около 95%.

Процесс Брауна впервые реализован на заводе фирмы Frontier Chemical (шт. Канзас).

Petrol. Ref., 1965, v. 44, № 11, p. 192.

Хим. пром. за рубежом, М., НИИЭХИМ, 1966, № 10, с. 10.

Получение четыреххлористого углерода и перхлорэтилена термическим хлорированием пропан-пропиленовой фракции в газовой фазе (процесс фирмы Progil-Electrochimie, Франция). При хлорировании пропан-пропиленовой фракции получается смесь четыреххлористого углерода и перхлорэтилена, причем соотношение между ними может варьироваться в среднем от 1 : 2 до 2 : 1, в зависимости от режима процесса, что позволяет производителю удовлетворять требованияния рынка.

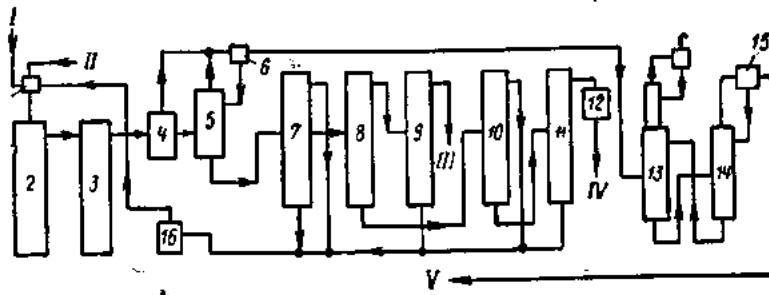
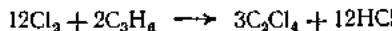
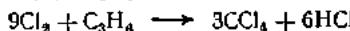


Рис. 12.3. Схема производства четыреххлористого углерода и перхлорэтилена термическим хлорированием пропан-пропиленовой фракции (фирма Progil-Electrochimie):

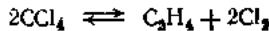
I — смеситель; 2, 3 — реакторы; 4 — конденсатор; 5 — колонна для отпарки HCl из продуктов конденсации; 6 — колонна предварительной дистillationи; 7, 9 — колонны выделения четыреххлористого углерода; 10, 11 — колонны выделения перхлорэтилена; 12 — стабилизатор перхлорэтилена; 13 — колонна абсорбции HCl; 14 — колонна регенерации хлористого водорода из соляной кислоты; 15 — узел промывки хлористого водорода захоложенный соляной кислотой; 16 — сборник продуктов радикального хлора; I — хлор; II — пропан-пропиленовая фракция; III — четыреххлористый углерод; IV — перхлорэтilen; V — безводный хлористый водород.

Основные реакции при хлорировании пропана и пропиленла



экзотермичны.

При определенных режимных условиях реакция



обратима и эндотермична.

Схема процесса показана на рис. 12.3. Пропан-пропиленовая фракция в газообразном состоянии смещивается в смесителе 1 с хлором и испаренными продуктами рецикла (моно-, ди-, три- и полихлоридами ряда C₁—C₃).

Процесс хлорирования углеводородов проводится в системе из двух реакторов 2, 3 специальной конструкции, соединенных последовательно. Хлорирование осуществляется при 400—550 °C.

Реакция протекает с большим выделением тепла, отвод которого из реакционного объема составляет основную трудность проведения процесса. При недостаточно равномерном отводе тепла могут возникать локальные зоны перегрева,

ведущие к деструктивному хлорированию продуктов реакции с образованием примесей, которые усложняют дальнейшую очистку и переработку конечных продуктов.

Отходящий из реактора газ конденсируется и освобождается от соляной кислоты, образующейся в ходе реакции. Выделение и очистка четыреххлористого углерода и перхлорэтилена осуществляется затем в серии обычных колонн непрерывного действия.

Полученный четыреххлористый углерод имеет высокую степень чистоты и пригоден для производства фторированных углеводородов. Перхлорэтилен также имеет достаточно высокую степень чистоты. Приблизительный расход сырья представлен в табл. 12.2.

Таблица 12.2

Расход сырья (кг на 1 т основного продукта) при производстве четыреххлористого углерода и перхлорэтилена

Основной продукт	Расход			Количество полученного хлористого водорода
	хлора	пропилена	пропана	
CCl_4	1480	100	—	502
	1643	—	104	668
C_2Cl_4	1830	185	—	930
	2135	—	194	1240

Первая промышленная установка по этому методу была пущена на заводе фирмы Progil-Electrochimie в Понт-де-Клэ (Франция) в 1954 г.

В этом процессе вместо пропан-пропиленовой фракции могут быть применены также хлоруглеводороды ряда C_3 (хлорпропаны, хлорорганические отходы производства окиси пропилена, глицерина, а также дихлорэтан).

Petrol Ref., 1965, v. 44, № 11, p. 190.

Хим. пром. за рубежом, М., НИИТЭХИМ, 1967, № 10, с. 34.

Получение хлорметанов оксихлорированием метана (процесс Transcat фирмы C-E Lummus a. Armstrong Cork Co, США). Оксигенное хлорирование углеводородов является важным этапом развития процессов регенерации хлора из хлористого водорода, позволяющим увеличить производства хлорорганических продуктов без расширения производства дефицитного хлора.

Японская фирма Shin-Etsu Chemical Industry Co в 1975 г. впервые в мире ввела в действие установку мощностью 30 тыс. т/год для производства хлорметанов оксихлорированием метана.

Реакцию проводят в псевдоожженном слое с использованием расплава катализатора $\text{CuO}-\text{CuCl}_2$, по способу Transcat, разработанному ранее фирмами C-E Lummus a. Armstrong Cork Co для получения винилхлорида и реализованному в промышленности в 1965 г.

Источником хлора в данном процессе могут служить молекулярный хлор, хлористый водород, а также тяжелые остатки производства хлоруглеводородов. Это позволяет использовать побочные хлорсодержащие продукты других производств, в частности HCl , переработка или реализация которого сопряжена с большими трудностями.

В связи с полным использованием хлора в этом процессе отпадает необходимость в строительстве дорогостоящей установки для переработки хлорсодержащих побочных продуктов. Установка по способу Transcat функционирует без выбросов хлорсодержащих соединений и загрязнения окружающей среды. Процесс Transcat взрывобезопасен, так как, в отличие от традиционных процессов оксихлорирования углеводородов, в нем отсутствует контакт газообразного кислорода с углеводородами.

В этом процессе углеводороды контактируют с расплавом соли, содержащим химически связанные кислород и хлор. В присутствии расплава соли между ком-

понентами реакционной смеси протекают реакции хлорирования, оксихлорирования и дегидрохлорирования.

Технологическая схема производства хлорметанов по способу Transcat представлена на рис. 12.4. Отходы производства хлоруглеводородов смешивают с избыtkом воздуха (иногда с добавкой топлива) и подают в реактор пиролиза I. При горении образуется смесь хлора, хлористого водорода, углекислого газа и паров воды. Температура газовой смеси не превышает 1100 °C, поэтому в реакторе пиролиза образуется лишь небольшое количество окислов азота, и коррозия аппарата незначительна. В традиционных реакторах пиролиза сжигание хлоруглеводородов осуществлялось в горелках примерно при 1550 °C и выше, чтобы обеспечить

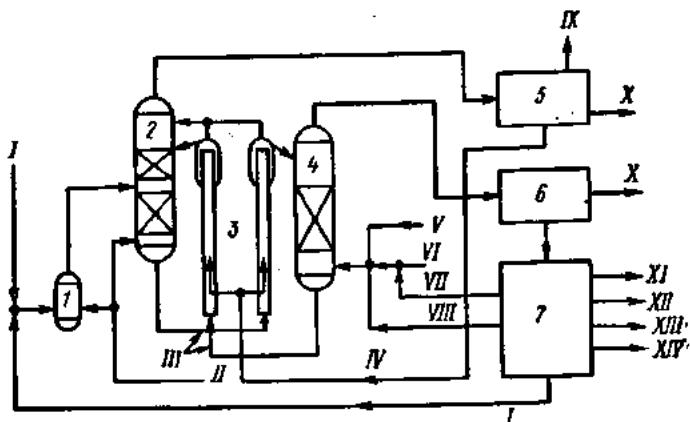
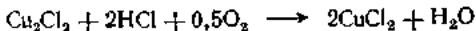


Рис. 12.4. Схема производства хлорметанов по способу Transcat (фирма C-E Lummus a. Armstrong Cork Co):

I — реактор пиролиза побочных продуктов; 2 — реактор окисления; 3 — пневмотранспортер расплава соли; 4 — реактор хлорирования/оксихлорирования; 5, 6 — секции обработки газообразных продуктов; 7 — секция разделения хлорметанов;
 I — хлоруглеводородные отходы; III — расплав соли; IV — газ для газлифта; V — метан; VI — хлор; VII — хлористый водород; VIII — рецикл метана и хлорметанов; IX — смесь азота и углекислого газа; X — вода; XI — хлористый метан; XII — хлористый метилен; XIII — хлороформ; XIV — четыреххлористый углерод.

более высокий выход хлористого водорода и снизить содержание хлора, который практически не расходовался в последующих стадиях синтеза и сбрасывался в атмосферу. Далее газы пиролиза поступают в среднюю часть реактора окисления 2; в нижнюю часть реактора подают воздух, а сверху — расплав солей CuCl_2 , CuCl и KCl (добавка KCl служит для снижения температуры плавления смеси хлоридов меди). Расплав соли проходит через две секции, заполненные насадкой. Хлорид одновалентной меди при этом претерпевает следующие превращения:



Оксихлорид меди в этом процессе переносит кислород, а также связывает выделяющийся хлористый водород.

Газ на выходе из реактора 2 после промывки содержит азот, углекислый газ, пары воды и некоторое количество кислорода. Часть этого газа сбрасывают в атмосферу; другую часть используют для транспорта солевого расплава из нижней части реактора окисления в реактор хлорирования/оксихлорирования 4. В реакторе хлорирования/оксихлорирования, заполненном насадкой, расплав соли движется противотоком газовому потоку, содержащему метан, хлор или хлористый водород, и также углеводороды рецикла. При взаимодействии реакционной смеси с катализатором происходит хлорирование, оксихлорирование и дегидро-

хлорирование. При этом катализатор теряет химически связанные хлор и кислород, и его возвращают в реактор окисления 2.

Из продуктов реакции вначале отделяют углекислый газ и воду, содержащую небольшое количество солей и щелочей, а затем подают на фракционирование. В серии ректификационных колонн выделяют хлористый метил, хлористый метилен, хлороформ и четыреххлористый углерод. Непрореагировавший метан и хлористый водород возвращают в цикл, высококипящие остатки направляют в реактор пиролиза. Таким образом, в процессе Transcat отсутствует выброс вредных побочных продуктов и высококипящих остатков.

Давление во всем реакционном сектории не превышает 687 кПа, температура равна 370—455 °С. Для предотвращения коррозии используют углеродистую сталь с керамическим покрытием. Насадка в реакторах также изготовлена из керамики.

Без существенного изменения технологической схемы аналогичным образом можно получать также винилхлорид, дихлорэтан, трихлорэтилен и перхлорэтилен. Сырьем в этом случае служит дешевый этан (или смесь C_2H_4 и C_2H_6). В качестве источника этана можно использовать природный газ (т. е. исключается стадия крекинга C_2H_6 до C_2H_4).

Мощность установки процесса Transcat можно варьировать в пределах 25—50%. Состав полученного продукта можно также варьировать в широком интервале, даже в случае перевода установки на производство хлорпроизводных C_2 .

Суммарный выход хлорметанов равен по хлору 99% (мол.) и по метану 75—90% (мол.) в зависимости от состава получаемого продукта. В случае производ-

Таблица 12.3

Эксплуатационные и стоимостные данные для процессов Transcat

Показатели	Установка по производству			
	винил-хлорида	винилхло-рида, три- и перхлорэти-ленов	хлормета-нов *	четырех-хлористого углерода
Мощность установки, тыс. т/год	340	230/34/34	115	91
Капиталовложения, млн. долларов	25	22,4	11,9	11,8
Затраты на химикаты и катализатор, тыс. долларов	220	200	150	250
Расход сырья, тыс. т				
этана	205	137	—	—
метана	—	—	23,3	13,1
хлора	209	189	96,5	—
хлористого водорода	—	—	—	86,6
Расход				
пара (4,12 МПа, 400 °С), тыс. т	1270	1100	238	236
конденсата (около 150 °С), тыс. т	1210	1050	237	237
охлаждающей воды ($\Delta t \approx 12,8$ °С), млн. м ³ /год	129	112	28	22,2
электроэнергии, млн. кВт·ч	112	97	20,1	23,6
топлива, ТДж	28,47	26,38	24,28	26,38
Число операторов в смену	5	5	4	4

* Включая 22,7 тыс. т/год CH_3Cl , 34 тыс. т/год CH_2Cl_2 , 45,2 тыс. т/год $CHCl_3$ и 11,4 тыс. т/год CCl_4 .

ства винилхлорида выход по этапу равен 80 % (мол.). При совместном производстве винилхлорида, три- и перхлорэтиленов выход по этапу достигает 90% (мол.). В табл. 12.3 представлены данные о капитальных затратах, расходе сырья и энергии для установок по производству винилхлорида, хлорметанов и четыреххлористого углерода, а также для установки по совместному производству винилхлорида, три- и перхлорэтиленов.

Chem. Eng. 1974, v. 81, № 6, p. 87; № 13, p. 114.

Chem. Eng. 1974, N 31, p. 3.

Хим. пром. за рубежом, М., НИИТЭХИМ, 1974, № 10, с. 36.

Получение четыреххлористого углерода и хлористого водорода хлоролизом тяжелых остатков производства хлоруглеводородов (процесс фирмы Hoechst A. G., ФРГ). Сырьем для данного процесса являются тяжелые остатки производства четыреххлористого углерода (хлорирование метана), хлористого винила, пер-

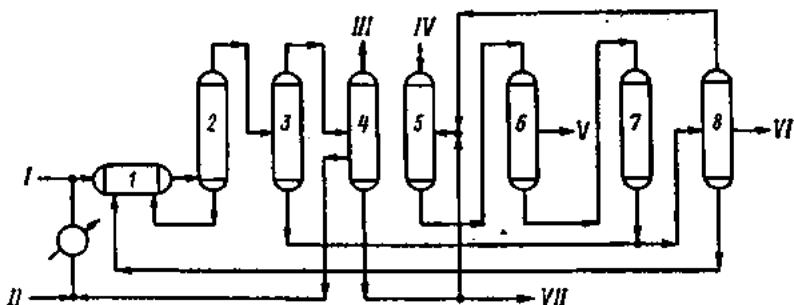


Рис. 12.5. Схема производства четыреххлористого углерода и хлористого водорода хлоролизом тяжелых остатков производства хлоруглеводородов (фирма Hoechst A. G.);

I — реактор; 2 — колонна выделения высококипящих соединений; 3 — колонна сырого четыреххлористого углерода; 4 — колонна хлористого водорода; 5 — скруббер; 6 — сепаратор; 7 — осушитель; 8 — колонна чистого четыреххлористого углерода; I₁ — органическое сырье; II — хлор; III — хлористый водород; IV — раствор единого натрия; V — сточная вода; VI — четыреххлористый углерод; VII — смесь хлора в фестосе.

хлорэтилена, окиси пропилена, аллилхлорида, а также хлорбензолов и хлортолуолов. В принципе сырьем для этого процесса могут служить хлорпроизводные любых углеводородов.

Технологическая схема процесса хлоролиза дана на рис. 12.5. Сыре и хлор реагируют в трубчатом реакторе I при 600 °C и давлении около 20 МПа. Продукты хлоролиза на выходе из реактора закаливают холодным четыреххлористым углеродом.

Разделение смеси, содержащей хлористый водород, хлор, фосген (из кислородсодержащих соединений в сырье), четыреххлористый углерод, гексахлоратан и гексахлорбензол, производится дистилляцией в колонне 2. В виде головного продукта выделяют HCl , Cl_2 , COCl_2 и CCl_4 ; высококипящие продукты рециркулируют в реактор 1. В колонне 3 хлористый водород, хлор и фосген отделяют в виде головного потока и разделяют в колонне 4. Выделенный хлор возвращается в реактор 1, хлористый водород используют для синтеза других продуктов, а кубовый остаток, содержащий Cl_2 и COCl_2 , можно утилизировать в производстве фосгена или продуктов оксихлорирования. Кубовый остаток колонны 3 подвергают фракционированию при давлении 98,07 кПа в ректификационной колонне 8, из средней части которой отбирают товарный четыреххлористый углерод. Этот продукт не содержит примеси перхлорэтилена и может быть использован для получения фторуглеводородов. Кубовый остаток колонны 8 возвращают в реактор 1 в виде закалочной жидкости, а погон в газовой фазе промывают в скруббере 5 раствором щелочи. Жидкость из скруббера подают в сепаратор 6. Верхний водный слой сбрасывают в стоки, а нижний слой, содержащий четыреххлористый

углерод, подвергают сушке в осушителе 7, после чего рециркулируют в колонну 8. Расход хлора в этом процессе зависит от природы исходного сырья.

Выход четыреххлористого углерода из хлорсодержащих тяжелых остатков составляет примерно 99%.

Фирма Hoechst A. G. пустила первую установку мощностью 8 тыс. т/год в 1970 г.; в настоящее время строится установка хлоролиза мощностью 50 тыс. т/год и планируется — 36 тыс. т/год.

Hydrocarb. Process., 1975, v. 54, No. 11, p. 126.

1,2-Дихлорэтан

1,2-Дихлорэтан является хорошим растворителем, но его применение для этой цели ограничивается довольно высокой токсичностью. Наибольшей мощности достигло производство 1,2-дихлорэтана, используемого в качестве промежуточного продукта, особенно для синтеза винилхлерида, винилиденхлорида, этилендиамина, полисульфидного каучука — тиокола ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_x-$)_n, четыреххлористого углерода, перхлорэтенена, 1,1,1-трихлорэтана и др.

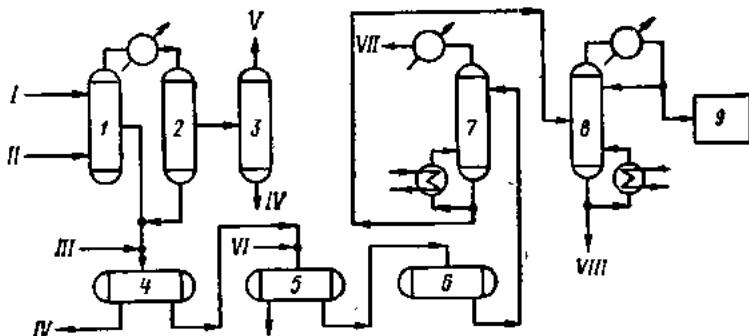


Рис. 12.6. Схема производства 1,2-дихлорэтана жидкофазным хлорированием этилена (фирма Diamond Alkali Co):

1 — реактор; 2 — сепаратор; 3 — скруббер; 4 — нейтрализационный декантиator; 5 — промывной декантиator; 6 — промежуточный бак для сырого дихлорэтана; 7 — колонна осушки дихлорэтана; 8 — колонна кондиционирования дихлорэтана; 9 — емкость для хранения дихлорэтана;

I — крахмал; *II* — хлор; *III* — разбавленная каустическая сода; *IV* — в канализацию; *V* — сдувка; *VI* — вода; *VII* — рецикл; *VIII* — тяжелые концевые фракции.

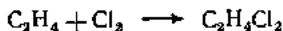
1,2-Дихлорэтан является одним из самых крупнотоннажных галогенпропизводных углеводородов. Так, в 1974 г. его производство в США составило 5 млн. т. Из них 78% расходуется на получение винилхлорида. Объем выпуска 1,2-дихлорэтана в значительной степени зависит от мощности производства винилхлорида и хлорзамещенных растворителей.

В Советском Союзе дихлорэтан в промышленных условиях получают взаимодействием хлора с этиленом в среде жидкого дихлорэтана в присутствии ингибитора — кислорода воздуха. Конструктивно реакторы оформлены в виде кубовых (ПО «Капролактам») или колонных (ПО «Каустик») аппаратов, с мешалками или насадкой.

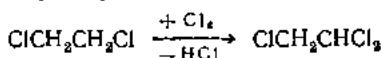
Первый цех производства дихлорэтана по этому методу построен в 1939 г. С тех пор метод постепенно совершенствовался и продолжает успешно применяться в настоящее время. Для получения дихлорэтана можно использовать не только концентрированный этилен, но и бедные им газовые смеси.

Получение 1,2-дихлорэтана хлорированием этилена (процесс фирмы Diamond Alkali Co, США). 1,2-Дихлорэтан по способу фирмы Diamond Alkali Co получают жидкофазным хлорированием этилена (рис. 12.6). Впервые процесс реализован в США (шт. Техас).

Сухие хлор и этилен подают в реактор I барботированием через жидкий продукт реакции — дихлорэтан — при постоянной температуре 50—80 °С. В нем они растворяются и в этом растворе реагируют друг с другом:



Присоединение галогенов к олефинам сопровождается образованием продуктов дальнейшего замещения водорода на хлор. Так, при синтезе 1,2-дихлорэтана получается еще и 1,1,2-трихлорэтан:



Для подавления реакций замещения понижают температуру или вводят ингибиторы — соли металлов переменной валентности, роль которых состоит также в ускорении основной реакции электрофильтрального присоединения. В присутствии 0,1% FeCl_3 при 30 °С выход продукта замещения при синтезе дихлорэтана снижается с 10 до 1—2%.

Мольное отношение этилен/хлор сохраняется близким с стехиометрическому; небольшой избыток углеводорода (около 5%) требуется лишь для того, чтобы повысить степень превращения более дорогостоящего хлора.

Реакционная жидкость заполняет реактор до бокового перелива и непрерывно отводится на дальнейшую переработку. Газовый поток, в основном состоящий из дихлорэтана, вместе с непрореагировавшим разбавителями (этан, метан, воздух, углекислый газ) пропускается через сепаратор 2 и скруббер 3, в которых конденсируется значительная часть дихлорэтана, а неконденсирующиеся вещества сдуваются после прохождения скруббера и удаления следов хлористого водорода. Дихлорэтан, извлекаемый из охлажденных сдувочных газов, добавляется к потоку, выходящему из главного реактора. Сырой продукт нейтрализуется разбавленным раствором каустической соды в декантераторе 4, промывается водой в декантераторе 5 и собирается в промежуточной емкости 6, откуда подается в осушительную колонну 7. Вода, растворенная в сырье дихлорэтане, выделяется в виде азеотропа вода—дихлорэтан.

Сырой дихлорэтан, полученный в этом процессе, имеет чистоту 99% и выше и пригоден для производства перхлорэтилена. Дихлорэтан в случае необходимости может быть очищен от тяжелых примесей дистилляцией до чистоты около 99,9%.

Степень превращения хлора в дихлорэтан составляет около 97%, тогда как селективность хлора по отношению к дихлорэтану порядка 98,5%.

Состав этилена может несколько меняться в зависимости от требуемого качества продукта и чистоты используемого хлора. Указанные выходы даны при условии использования в качестве сырья 99% газообразного этилена. В процессе используется заново испаренный жидкий хлор или сухой газообразный хлор из электролитической ячейки. В этом случае эффективность установки относится к использованию газа, содержащего 96—96,5% (об.) хлора. Низкие рабочие давления и низкие температуры дают возможность использовать обычное оборудование и минимум специальных конструкционных материалов.

Hydrocarb. Process., 1965, v. 44, № 11, p. 210.

Получение 1,2-дихлорэтана и винилхлорида (процесс BICM фирмы Shell Development Co, Англия). Сырьем в данном процессе являются этилен, концентрация которого в сырье может быть невысокой — около 30% (мол.) — и хлор обычной промышленной чистоты.

Технологическая схема процесса представлена на рис. 12.7. Этилен и хлор смешиваются с циркулирующим потоком дихлорэтана. В реакторе I осуществляют катализитическое хлорирование этилена с образованием дихлорэтана. Инертные вещества и непрореагировавший этилен отделяют от дихлорэтана. Сырой дихлорэтан промывают водой в узле промывки 2 и очищают дистилляцией от легких и тяжелых примесей и воды в узле очистки 3.

Для получения винилхлорида высшего качества некоторые вредные для реакции пиролиза примеси удаляют от уровня нескольких миллионных долей. Очищенный дихлорэтан затем испаряют и разлагают в печи пиролиза 4 на винилхлорид и хлористый водород.

Чтобы избежать образования нежелательных и трудно поддающихся удалению примесей, пиролиз проводят при сравнительно низкой температуре. Непревращенный дихлорэтан возвращают в процесс.

Сырой винилхлорид очищают последующей дистилляцией в узле очистки 5, в результате которой получается продукт высокого качества, пригодный для процессов как эмульсионной, так и супензионной полимеризации.

Побочный хлористый водород может быть направлен на установку процесса Shell Chlorine для конверсии в хлор. Хлористый водород окисляют воздухом

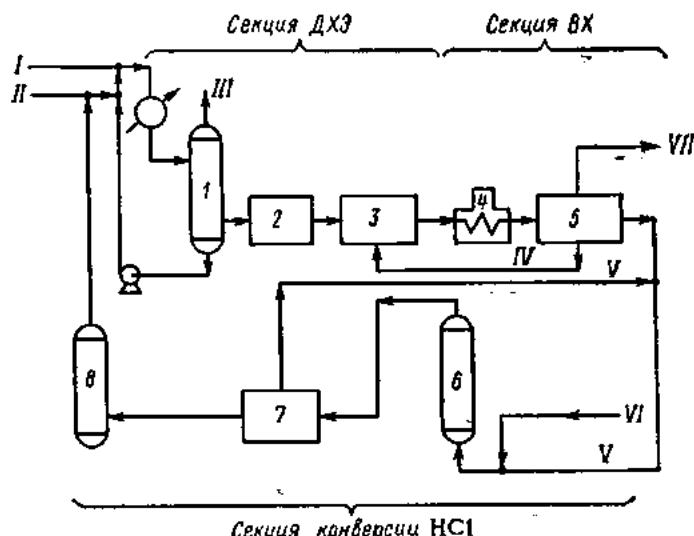


Рис. 12.7. Схема производства 1,2-дихлорэтана и винилхлорида (процесс BICM фирмы Shell Development Co):

I — реактор; 2 — узел промывки дихлорэтана; 3 — узел очистки дихлорэтана; 4 — теплообменник дихлорэтана; 5 — узел очистки винилхлорида; 6 — конвертер хлористого водорода; 7 — узел извлечения хлористого водорода; 8 — колонны осушки хлора; I — этилен; II — хлор; III — сдувка; IV — рецикл дихлорэтана; V — рецикл хлористого водорода; VI — воздух или кислород; VII — винилхлорид.

в реакторе 6 с псевдоожженным слоем катализатора фирмы Shell Development Co до хлора и воды. Степень превращения хлористого водорода составляет около 75%, неконвертированный хлористый водород извлекают в узле 7 и возвращают в реактор для полной утилизации хлора.

Разбавленный хлор сушат в осушителе 8 и возвращают в секцию получения дихлорэтана. Дихлорэтановый процесс фирмы Shell Development Co достаточно гибок и позволяет использовать разбавленный хлор (содержащий 48% азота и 4% кислорода) вместе со свежим хлором высокой чистоты.

Hydrocarb. Process., 1967, v. 46, № 11, p. 166.

1,1,1-Трихлорэтан

1,1,1-Трихлорэтан относится к группе лучших растворителей для масел, жиров, битумов, смол и других органических продуктов. 1,1,1-Трихлорэтан ценен выгодным сочетанием свойств: он пегорюч, малотоксичен, высокоеффективен при удалении загрязнений, характеризуется избирательной растворяющей способностью, обладает практически удобными температурой кипения и летучестью. Основным же его достоинством является инертность ко многим современным электронизолационным лакам, покрытиям и другим полимерным материалам.



Рис. 12.8. Схема производства 1,1,1-трихлорэтана из этилена через винилиден-хлорид (фирма PPG Industries).

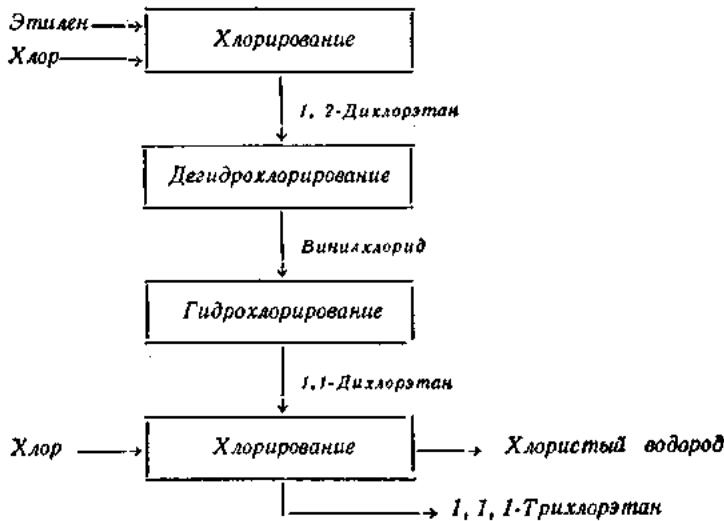


Рис. 12.9. Схема производства 1,1,1-трихлорэтана из этилена через винилхлорид (фирма Ethyl Co).

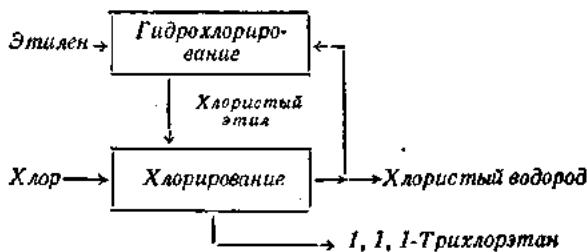


Рис. 12.10. Схема производства 1,1,1-трихлорэтана из этилена через этилхлорид.

Основные области применения данного растворителя — электроника, электротехника и холодное обезжикивание металлических изделий. Кроме того, он находит широкое применение в химической чистке, депарафинизации масел и как ингредиент для клеевых композиций, содержащих каучук.

Впервые промышленное производство этого продукта осуществила американская фирма Dow Chemical Co в 1951 г. В настоящее время 1,1,1-трихлорэтан относится к крупнотоннажным продуктам и вырабатывается большинством наиболее развитых капиталистических стран. 1,1,1-трихлорэтан выпускается под торговыми марками Chlorothene NU и Dowuclen BP (США), Genklene (Англия), Baltane (Франция) и др.

Технология производства 1,1,1-трихлорэтана значительно сложнее, чем других хлорпроизводных. Чтобы избежать избыточного выхода нежелательных изомеров, синтез обычно ведут ступенчато. В основном все существующие процессы основаны на этилене и получаемом из него в качестве промежуточного продукта 1,1-дихлорэтане.

В трехстадийном процессе фирмы PPG Industries, США (рис. 12.8) вначале получают 1,2-дихлорэтан хлорированием или оксихлорированием этилена. Далее 1,2-дихлорэтан газофазным хлорированием превращают в 1,1,2-трихлорэтан. Обрабатывая его горячим раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$, получают 1,1-дихлорэтилен с выходом, близким к стехиометрическому. Недостатками указанного способа дегидрохлорирования 1,1,2-трихлорэтана являются низкая степень превращения в винилиденхлорид и высокий выход цис- и транс-изомеров 1,2-дихлорэтилена. Винилиденхлорид подвергают жидкофазному гидрохлорированию в присутствии хлорного железа с образованием 1,1,1-трихлорэтана.

Трехстадийный способ производства 1,1,1-трихлорэтана фирмы Ethyl Co включает стадию дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана с образованием винилхлорида и хлористого водорода (рис. 12.9). Жидкофазным гидрохлорированием эквимолярной смеси $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ и HCl в присутствии FeCl_3 получают 1,1-дихлорэтан. При последующем хлорировании 1,1-дихлорэтана в газовой или жидкой фазе образуется 1,1,1-трихлорэтан.

В двухстадийном процессе синтеза 1,1,1-трихлорэтана из этилена вначале получают хлористый этил гидрохлорированием 1,2-дихлорэтана. Затем термическим хлорированием хлористого этила в газовой фазе получают 1,1,1-трихлорэтан (рис. 12.10).

Сырьем для синтеза 1,1,1-трихлорэтана может служить также этан, который хлорируют в газовой фазе. Селективность образования 1,1,1-трихлорэтана при одностадийном газофазном хлорировании этана довольно высока. Однако в этом процессе образуется значительное количество хлористого водорода.

Так как трихлорэтан способен окисляться воздухом с образованием в числе прочих соединений фосгена, в промышленный продукт вводят небольшое количество стабилизатора фенольного типа. В качестве стабилизаторов запатентованы также нитрилы, диэфиры гликоля, тетрагидрофуран, 1,4-диоксан и др.

Inform. chlm., 1974, № 132, p. 275.

Хим. пром. за рубежом, М., НИИТЕХИМ, 1970, № 5, с. 49.

Jap. Chem. Ind. Assoc. Monthly, 1969, v. 22, № 11, p. 655—660.

Хлорпарафины

Хлорпарафины — предельные углеводороды нормального строения с различной длиной цепи и степенью хлорирования — являются важными и перспективными химическими продуктами. В зависимости от содержания связанного хлора различают жидкые (до 52% хлора) и твердые (65—72% хлора) хлорпарафины. Хлорпарафины — сравнительно дешевые и нетоксичные продукты, без запаха, практически нерастворимые в воде и хорошо смешивающиеся с большинством масел и растворителей.

Хлорпарафины используются в полимерных композициях в качестве пластификаторов, в промышленности синтетических строительных материалов, лаков и красок, искусственных пленок и кож, в резиновой промышленности, а также в качестве огнезадерживающих добавок к различным полимерам.

Хлорпарафны производятся во всех ведущих капиталистических странах и известны за рубежом под различными фирменными названиями: хлорафин, хлорватс, карбовакс, церхлор, унихлор, хлоркозан. Наибольшее количество хлорпарафнов выпускается в США, причем наблюдается постоянный рост их производства: в 1968 г. было выработано 27,2 тыс. т, в 1972 г. — 36,3, в 1973 г. — 54,4 тыс. т.

Несмотря на то, что реакция хлорирования парафнов известна давно, промышленные процессы получения хлорпарафнов разработаны за рубежом лишь в последнее десятилетие. Хлорирование парафнов, выделяемых из нефти различными способами, можно осуществлять в принципе тремя путями: в водной среде, в расплаве парафина и в растворе парафина в органическом растворителе.

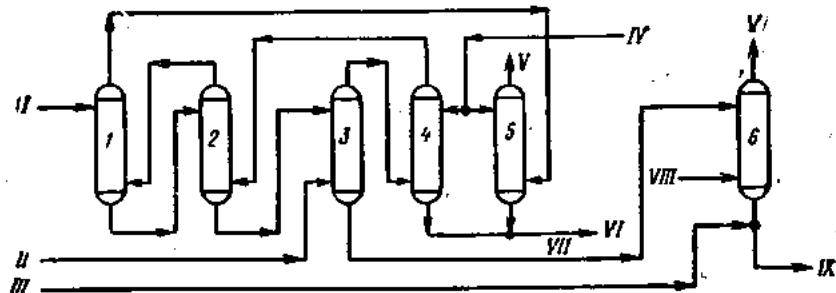


Рис. 12.11. Схема производства жидкых хлорпарафнов (фирма Winterschall):
1, 2, 3 — реакторы хлорирования; 4, 5 — абсорбера хлористого водорода; 6 — отдувочная колонна;
I — парафины; II — хлор; III — стабилизатор; IV — вода; V — газы отдувки; VI — соляная кислота; VII — хлорпарафин-сырец; VIII — воздух или инертный газ; IX — товарные хлорпарафны.

Промышленный способ выбирают в зависимости от требуемой степени хлорирования. Низкохлорированные продукты, содержащие 8—14% связанного хлора, получают в основном фотохимическим хлорированием. Жидкие хлорпарафны (40—52% связанного хлора) получают без инициаторов, поскольку реакция идет с достаточно большой скоростью. Высокохлорированные твердые хлорпарафны (около 70% связанного хлора) получают в растворе CCl_4 с применением инициаторов.

Получение жидкых хлорпарафнов (процесс фирмы Winterschall, ФРГ). Детали технологии промышленного производства жидкых хлорпарафнов известны лишь по данным этой фирмы. Хлорированные парафины с содержанием хлора до 70% производят путем непрерывного термического жидкого хлорирования. Хлорирование парафнов C_{10} — C_{30} осуществляют в каскаде трех барботажных реакторов при атмосферном давлении в интервале температур 80—120 °C. Степень превращения хлора в данном процессе приближается к 100%.

Технологическая схема установки представлена на рис. 12.11. Парафины подают в реактор 1, а свежий хлор вводят противотоком в реактор 3, где он взаимодействует с предварительно хлорированными парафинами. Смесь непрореагированного хлора и хлористого водорода, образовавшегося при заместительном хлорировании парафнов, проходит через первый абсорбер 4 для удаления основного количества хлористого водорода с помощью воды. Далее газ из абсорбера 4 вводят в нижнюю часть реактора 2, в котором он реагирует с низкохлорированными парафинами из реактора 1. Отходящий газ из реактора 2 взаимодействует со свежим парафином, подаваемым в верхнюю часть реактора 1. Хлористый водород, образующийся в реакторе 1, направляют в адабатический абсорбер 5. Из обоих абсорбров отбирают 30%-ную соляную кислоту.

Жидкий продукт из реактора 3 продувают воздухом или инертным газом в колонне 6 для удаления примесей хлористого водорода. Газы отдувки сбрасывают, а из колонны 6 отводят целевой продукт, в который добавляют

стабилизатор. Во избежание коррозии все узлы установки футерованы боросиликатным стеклом.

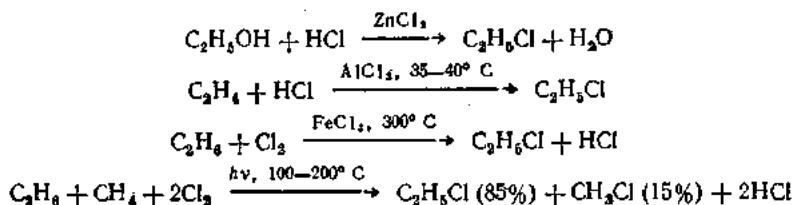
Фирма Winterschall эксплуатирует промышленную установку на своем НПЗ в Зальцбергене с 1966 г. В настоящее время в ФРГ работает промышленная установка мощностью 1 тыс. т/год (с возможным расширением до 5 тыс. т/год).

Хим. пром. за рубежом, М., НИИЭХИМ, 1975, № 7, с. 80.
Hydrocarb. Process., 1975, v. 54, № 11, p. 128.

Этилхлорид (хлористый этил)

Хлористый этил широко используется в качестве этилирующего агента в производстве тетраэтилсиликата, этилцеллюлозы, этилмеркаптаны и др. Некоторое применение хлористый этил находит в качестве добавки к моторному топливу, а также как анестетик и хладагент.

Хлористый этил может быть получен гидрохлорированием этилового спирта, гидрохлорированием этилена, хлорированием этана и photoхимическим хлорированием смеси этана и метана по реакциям:



Наибольшее распространение в промышленности получил метод гидрохлорирования этилена. Этим методом вырабатывается около 88% продукции.

В Советском Союзе хлористый этил получают гидрохлорированием этилена при низких температурах в газовой или жидкой фазе. Процесс реализован в 1939 г.

Получение хлористого этила из этана, хлора и этилена (процесс Shell Development Co; Англия). Совмещенный процесс термического хлорирования этана и гидрохлорирования этилена образующимся хлористым водородом осуществляется по следующей схеме (рис. 12.12). Пары хлора, предварительно подогретая смесь этана и возвратного газового потока, содержащего этилен, подают в реактор хлорирования 1. Реакция экзотермична и проводится адиабатически. Хлорирование этана проводят в присутствии этилена при 400 °C или выше.

Хлористый водород, образовавшийся при реакции хлорирования, используют в реакции гидрохлорирования. Выходящий из реактора поток охлаждают и подают в ректификационную колонну 2, из которой инертные вещества, не-прореагировавший этан, хлористый водород и некоторую часть хлористого этила отбирают в качестве потока. Основная часть хлористого этила и другие хлорированные побочные продукты выводятся в виде кубового остатка и собираются в емкости 6. Поток колонны 2 и свежий этилен сжимают в компрессоре 3, подогревают и подают в реактор гидрохлорирования 4, заполненный катализатором, где 50—80% этилена и хлористого водорода реагируют в паровой фазе при повышенной температуре. При гидрохлорировании температура является более важной переменной, чем при хлорировании, поэтому реакцию проводят изотермически; тепло отводят циркулирующим маслом. Выходящий из реактора гидрохлорирования поток подают в колонну 5, аналогичную колонне 2. Сырой хлористый этил направляется в емкость 6. Дистиллят, состоящий из этана, инертных веществ, непрореагировавших этилена и хлористого водорода, возвращают в реактор хлорирования 1. Часть этого потока «сдувают» для предотвращения накопления инертных веществ. Сырой хлористый этил направляют на дистillation, где сначала отгоняются тяжелые фракции, а затем — легкие.

При реакции хлорирования хлор расходуется полностью. Доля этилена, вступающего в реакцию, практически компенсируется за счет его образования при крекинге хлористого этила. Число молей образовавшегося хлористого водорода несколько превышает число молей подданного хлора.

При реакции гидрохлорирования добавление свежего этилена к газовому потоку с первой колонны хлористого этилена автоматически регулируется так, чтобы отношение этилен/хлористый водород было 1 : 1. Поскольку 1 моль этилена реагирует с 1 молем хлористого водорода, отношение этилен/хлористый водород в потоке из реактора, возвращаемом потоке и потоке сдувочного газа составляет также 1 : 1.

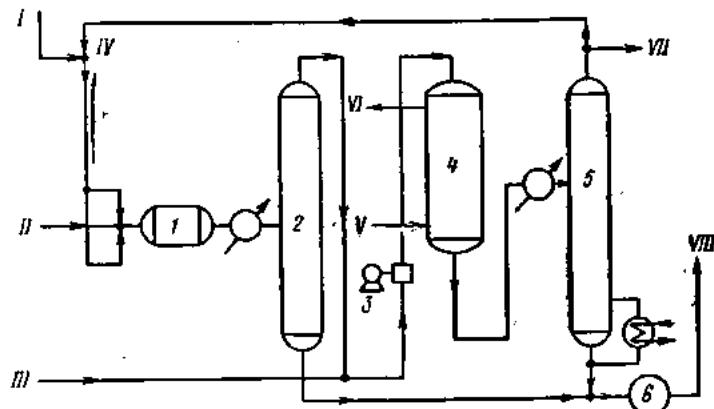


Рис. 12.12. Схема производства хлористого этила из этана, хлора и этилена (фарма Shell Development Co):

I — реактор хлорирования; 2, 5 — первая и вторая колонны хлористого этила; 3 — компрессор для потока на гидрохлорирование; 4 — реактор гидрохлорирования; 6 — емкость для сырого хлористого этилена;
 I — этан; II — хлор; III — этилен; IV — возврат; V — выход масла; VI — вход масла;
 VII — сдувка; VIII — на установку дистилляции хлористого этила.

Степень превращения в хлористый этил этана и этилена составляет 90%, а хлора — 95%.

Chem. Eng., 1974, № 4, р. 144.
 Hydrocarb. Process., 1965, v. 44, № 11, р. 201.

Получение хлористого этила из этилена и безводного хлористого водорода (процесс фирмы Shell Oil, США). Чистота хлористого этила, полученного по данному способу, не ниже 99%. Источником этилена для этого процесса часто является поток «сдувочного» газа с установки производства полиэтилена.

Гидрохлорирование этилена осуществляется по технологической схеме, представленной на рис. 12.13. Безводный хлористый водород и сухой этилен (90—95%) смешивают приблизительно в равных мольных пропорциях и направляют в реактор 1. Смесь газов при 35—38 °C поступает в нижнюю часть реактора и проходит через раствор катализатора — смесь хлористого алюминия с хлористым этиленом или более высококипящим хлорированным растворителем. Текло, выделяющееся при гидрохлорировании, отводится охлаждающими змеевиками. Для обеспечения жидкофазного состояния продуктов реакции требуется давление около 275 кПа. Избыток жидкости из реактора перетекает в подогреватель, а затем — в испаритель 2. Пары хлористого этила (и растворителя) направляются в систему очистки. Жидкость из испарителя перекачиваются в промежуточный бак 4, куда добавляют свежий хлористый алюминий, после чего охлажденная смесь поступает в реактор 1. Пар, выходящий из испарителя, содержит небольшое количество метана, этилена, хлористого водорода и хлорированных углеводородов. Хлористый водород удаляют промывкой водой в скруббере 3, а органические компоненты в виде пара подают в ректификационную колонну 5. При отдувке из колонны удаляются неконденсирующиеся газы, а хлористый этил и воду отбирают как дистиллят. Продукт сушат дескантацией и отправляют на склад.

Одним из преимуществ этого процесса является легкость объединения с процессом получения полиэтилена.

Отходящие газы с установки производства полиэтилена имеют обычно достаточно высокую степень чистоты для производства хлористого этила, тогда как хлористый водород легко получается прямым взаимодействием хлора с побочными

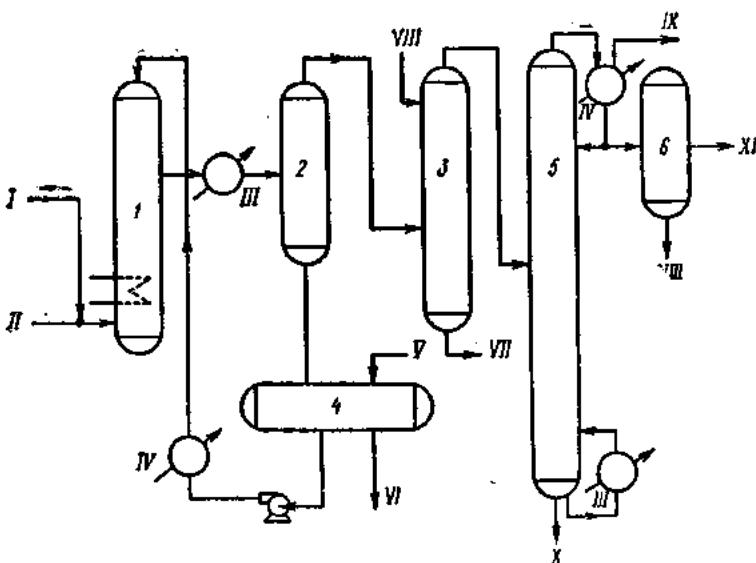


Рис. 12.13. Схема производства хлористого этила из этилена и безводного хлористого водорода (фирма Shell Oil):

1 — реактор; 2 — испаритель; 3 — скруббер; 4 — промежуточный бак; 5 — колонна хлористого этила; 6 — декантиator;

I — безводный этилен; II — безводный хлористый водород; III — пар; IV — охлаждающая вода; V — свежий катализатор; VI — смолы; отработанный катализатор и т. д.; VII — разбавленная кислота; VIII — вода; IX — отходящие газы; X — тяжелые фракции; XI — товарный хлористый этил.

продуктовым водородом с крекинг-установки для получения этилена. Поэтому хлористый этил часто становится сопродуктом полиэтилена.

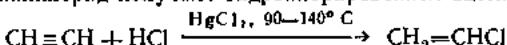
- Степень превращения обоих реагентов практическая полная, а выход хлористого этила составляет примерно 90%.

Petrol. Ref., 1957, v. 36, № 11, p. 238.

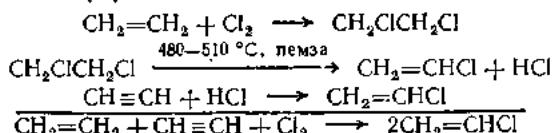
Винилхлорид

Винилхлорид является одним из самых многотонажных хлорорганических продуктов — в США в 1975 г. его произвели около 3,4 млн. т. Винилхлорид расходуется на производство поливинилхлорида.

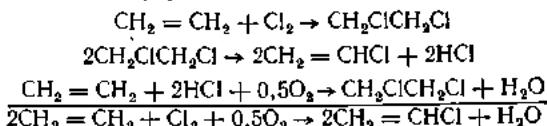
Сырьем для получения винилхлорида служат этан, этилен и ацетилен. В промышленности винилхлорид получают гидрохлорированием ацетилена:



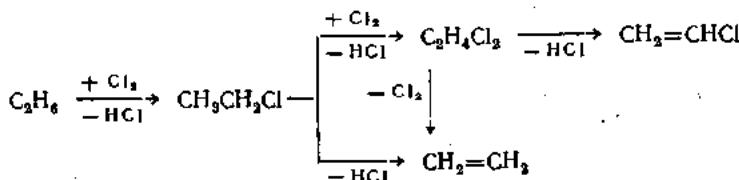
сбалансированным хлорированием смеси ацетилена и этилена:



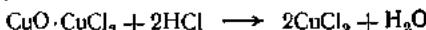
сбалансированным оксихлорированием этилена:



одностадийным хлорированием этана с последующим крекингом дихлорэтана (процесс Transcat):



При этом образующийся хлористый водород поглощается присутствующим в расплаве оксидом меди:



Решающую роль в снижении издержек производства, помимо совершенствования технологии, укрупнения масштабов производства, играет стоимость исходного сырья. Начиная с 60-х годов происходит бурное развитие производства винилхлорида на основе этиленового сырья, постепенно вытесняющего более дорогое ацетиленовое. И в настоящее время ведущим в производстве хлористого винила является так называемый «сбалансированный» процесс окислительного хлорирования этилена.

Использование этана (процесс Transcat) в качестве исходного сырья можно рассматривать как следующий этап в усовершенствовании производства винилхлорида: суммарные стоимости исходного сырья для трех процессов — комбинированного (ацетилен + этилен), сбалансированного (этилен) и этанового, составляют соответственно 0,092; 0,074 и 0,048 долл./кг.

В табл. 12.4 сравниваются основные экономические показатели различных способов получения винилхлорида для установки мощностью 227 тыс.т/год.

В Советском Союзе винилхлорид получают омылением дихлорэтана водно-спиртовой щелочью и каталитическим гидрохлорированием ацетиlena.

Получение мономерного винилхлорида сбалансированным хлорированием (оксихлорированием) этилена (процесс фирмы B. F. Goodrich Chemical Co). Мономерный винилхлорид получают термическим разложением дихлорэтана по уравнению:

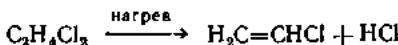
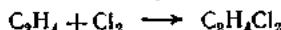
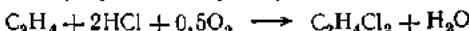


Схема процесса представлена на рис. 12.14. Исходный дихлорэтан для этой реакции получают двумя путями: термическим хлорированием этилена хлором в реакторе 1 при практически стехиометрических соотношениях:



и реакцией оксигидрохлорирования этилена в реакторе 2; при этом используется хлористый водород, образующийся при термическом разложении дихлорэтана;



Реакция оксигидрохлорирования протекает в псевдоожженном слое катализатора — носителя, пропитанного хлоридом меди. Специальная конструкция реактора и условия процесса позволяют изготовить его целиком из углеродистой стали, не опасаясь коррозии. Продукты реакции эффективно извлекаются конденсацией в секции первичного выделения 3 и абсорбцией в секции вторичного выделения 4. Непревращенный хлористый водород вместе с водой реакции

Таблица 12.4

Основные экономические показатели различных способов получения винилхлорида

Показатель	Процесс Transcat		Сбалансированное окислительное хлорирование этилена при сжижении побочных хлорированных углеводородов
	чистота продукта 99,9%	чистота продукта 99,6%	
Капиталовложения, млн. долларов	15,7	14,6	15,5
Стоимость сырья,* цент/кг			
этана	1,6	1,6	—
этилена	—	—	3,9
хлора	2,94	2,94	3,05
Стоимость катализатора, цент/кг	0,045	0,045	0,11
Внутризаводские затраты, цент/кг	0,85	0,85	0,62
Накладные расходы, цент/кг	0,93	0,87	0,93
Общая стоимость производства, цент/кг	6,8	6,7	9,05

* При цене этана — 2,75; этилена — 8,2; хлора — 5,1 цента за 1 кг сырья.

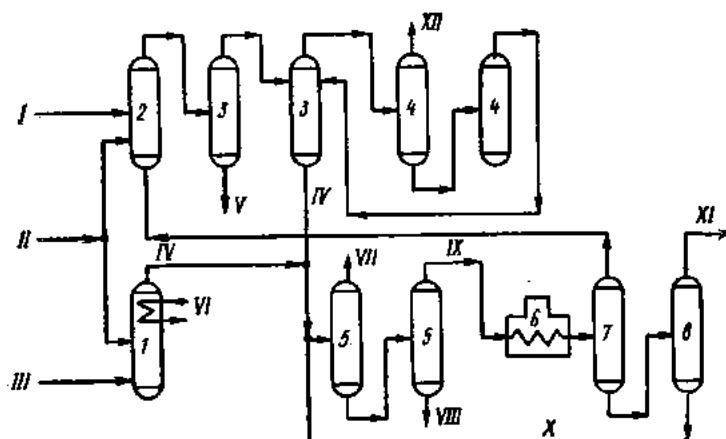


Рис. 12.14. Схема производства мономерного винилхлорида сбалансированным хлорированием (окисхлорированием) этилена (фирма B. F. Goodrich Chemical Co):

I — реагент прямого хлорирования; 2 — реагент окисхлорирования; 3, 4 — колонны первичного и вторичного выделения дихлорэтана; 5 — колонны очистки дихлорэтана от легких и тяжелых примесей; 6 — печь пиролиза дихлорэтана; 7 — колонна выделения хлористого водорода; 8 — колонна товарного винилхлорида;
 I — воздух; II — этилен; III — хлор; IV — сырой дихлорэтан; V — сточная вода;
 VI — холодная вода; VII — легкие примеси; VIII — тяжелые примеси; IX — чистый дихлорэтан; X — рециклир. дихлорэтана; XI — товарный мономерный винилхлорид; XII — отходящий газ.

выводится в виде разбавленной (менее 1%) соляной кислоты, которая легко может быть нейтрализована и сброшена в канализацию. Теплоту реакции используют для производства пара. В реакторе прямого хлорирования I тепло реакции отводится охлаждающей водой. Сырой дихлорэтан, полученный прямым хлорированием, смешивают с дихлорэтаном из секции оксигидрохлорирования и циркулирующим дихлорэтаном из секции пиролиза. Смешанный поток затем фракционируют в колоннах б для удаления небольших количеств легких и тяжелых примесей. Очищенный дихлорэтан направляют в печь б, где происходит пиролиз при повышенных температуре и давлении. Горячие отходящие газы быстро охлаждают и перегоняют в колоннах 7, 8 для разделения хлористого водорода и товарного винилхлорида. Непрореагировавший дихлорэтан возвращают на очистку для удаления небольших количеств примесей, которые иначе накапливались бы в системе.

В настоящее время в различных странах мира работает 31 установка, использующая этот процесс. Суммарная мощность этих установок превышает 5,9 млн. т/год дихлорэтана, получаемого процессами прямого хлорирования и оксигидрохлорирования этилена и 5,0 млн. т/год мономерного винилхлорида.

Такие фирмы, как Monsanto, Rhone-Poulenc S. A., Stauffer, R. P. G. Industries и др. разработали собственные процессы, работающие по технологическим схемам, мало отличающимся от рассмотренного процесса фирмы Goodrich.

Hydrocarb. Process., 1975, v. 54, № 11, p. 214.
Chem. Week, 1964, Aug., 29, p. 101.

Получение винилхлорида и хлорированных растворителей (процесс Chloé фирмы Pechiney-Saint-Gobain, Франция). Процесс фирмы Pechiney-Saint-Gobain на основе этилена с добавками различного сырья позволяет получать любую комбинацию продуктов винилхлорида, ди-, три- и тетрахлорэтана. Источником хлора в данном процессе являются молекулярный хлор и хлористый водород.

Процесс Chloé состоит из пяти основных стадий: высокотемпературное хлорирование этилена хлором; оксихлорирование — производство ди-, три- и тетрахлорэтана; вискотемпературное хлорирование дихлорэтана; дистилляция продуктов оксихлорирования и низкотемпературного хлорирования; вспомогательные операции, включающие обработку тяжелых остатков.

Схема производства винилхлорида и хлорированных растворителей представлена на рис. 12.15. В секцию высокотемпературного хлорирования I поступают хлор, этилен и смесь 1,2-дихлорэтана и 1,1,2-трихлорэтана из секции оксихлорирования 2. Сочетание экзотермической реакции хлорирования этилена с эндотермическим пиролизом ди- и трихлорэтана с образованием винилхлорида, дихлорэтенов и соляной кислоты обуславливает адиабатический режим работы реактора. Высокотемпературное хлорирование проводят в двух небольших реакторах, высотой приблизительно 10 м и диаметром 1 м.

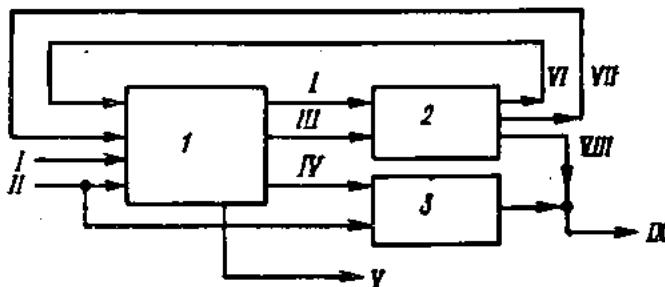


Рис. 12.15. Схема производства винилхлорида и хлорированных растворителей — процесс Chloé (фирма Pechiney-Saint-Gobain):

1 — секция высокотемпературного хлорирования; 2 — секция оксихлорирования; 3 — секция низкотемпературного хлорирования;
I — этилен; II — хлор; III — хлористый водород; IV — дистиллят; V — винилхлорид;
VI — дихлорэтан; VII — трихлорэтан; VIII — тетрахлорэтан; IX — трахлорэтен.

Продукты из реактора хлорирования выделяются последовательно. Они включают небольшое количество тяжелых кубовых остатков, образовавшихся во время реакции, и непрореагировавшие ди- и трихлорэтан, возвращаемые в реактор. По данным фирмы, скорость конверсии значительно выше, чем при традиционном термическом крекинге.

После отделения хлорированных углеводородов газообразную смесь этилена и хлористого водорода направляют непосредственно в секцию оксихлорирования 2. Винилхлорид, удовлетворяющий полимеризационной спецификации, отбирают из последней колонны фракционной дистillationи, тогда как дихлорэтан из реактора высокотемпературного хлорирования направляют в секцию низкотемпературного жидкофазного хлорирования 3 для перевода в тетрахлорэтан. Смесь симметричного и несимметричного тетрахлорэтана поступает в печь пиролиза, где получают трихлорэтилен и хлористый водород.

Оксихлорирование осуществляют с использованием новых, разработанных фирмой Pechiney-Saint-Gobain медных катализаторов в псевдоожженном слое. Псевдоожженный слой обеспечивает получение реакторной системы с очень легкой регулировкой, а следовательно и с одинаковой температурой, что сводит к минимуму образование местных перегревов. Реакцию оксихлорирования ведут под давлением и при относительно низкой температуре. Реакторы окладываются высокотемпературным жидким органическим теплоносителем. В качестве окислителя используют воздух. Соотношение хлористый водород/этilen поддерживается на требуемом уровне давлением этилена.

Данный процесс характеризуется большой гибкостью и эффективностью. Степень превращения этилена на стадии оксихлорирования составляет 99%, а хлористого водорода — около 97%. Образование тяжелых кубовых остатков на стадии высокотемпературного хлорирования не превышает 3% от общего продукта.

Изменяя соотношение хлор/этilen в процессе высокотемпературного хлорирования и 1,1,2-трихлорэтан/1,2-дихлорэтан при оксихлорировании, можно регулировать соотношение винилхлорид/хлорированные растворители в сравнительно широких пределах. Соотношение получаемых хлорированных растворителей определяется для 1,1,1-трихлорэтана долей винилиден хлорида, направляемой на гидрохлорирование, для три- и перхлорэтилена — распределением потока тетрахлорэтана. Любой из хлорированных растворителей можно исключить из производства в зависимости от конъюнктуры местного рынка.

Процесс Chloé экономически невыгоден как способ производства одного винилхлорида. Но когда наряду с винилхлоридом в качестве сопродуктов отбираются и хлорированные растворители, наоборот, он очень экономичен. Вместо этилена в данном процессе можно использовать этан, естественно, при измененном материальном балансе по хлористому водороду.

Ниже приведены данные о выпуске хлорированных производных (т/год) для завода с名义альной мощностью по винилхлориду 100 000 т/год:

Трихлорэтилен	Перхлорэтилен	1,1,1-Трихлорэтан
150 000	35 000	15 000
55 000	70 000	55 000
—	60 000	—
—	40 000	15 000

Капиталовложения в границах установки для завода мощностью 120 000 т/год винилхлорида и 170 000 т/год хлорированных растворителей составляют 17 млн. долларов (Франция, конец 1970 г.).

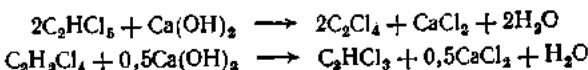
Процесс реализован на заводе фирмы Pechiney-Saint-Gobain.
Oil & Gas J., 1971, v. 69, № 45, p. 64.

Трихлорэтилен, перхлорэтилен

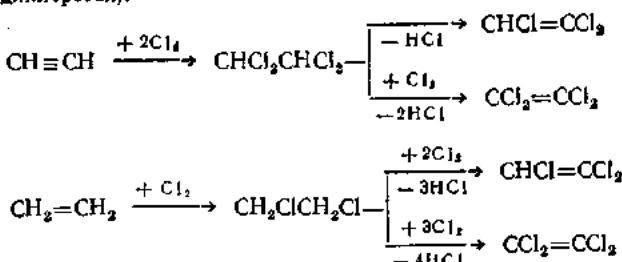
Трихлорэтилен используют преимущественно для парового обезжикивания (92% от общего его производства), а также для депарафинизации масел, в резиновых kleях и пр.

Перхлорэтилен широко применяется в химии (75%), так как он менее токсичен, чем трихлорэтилен, обладает высокой растворяющей способностью, малой тенденцией к гидролизу, незначительным влиянием на красители для ацетатов целлюлозы, лаки. Перхлорэтилен используется также для удаления смазки с металлов. Высокая общая растворяющая способность делает его пригодным для экстракции жиров, выделения серы, растворения каучука, удаления красок с покрытий и др. Он используется для получения трихлоруксусной кислоты и в производстве фторуглеродов.

Перхлорэтилен и трихлорэтилен раньше получали только щелочным дегидрохлорированием тетра- и пентахлорэтана:

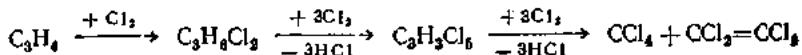


Из-за большого количества токсичных сточных вод и расхода щелочи этот способ вытесняется термическим дегидрохлорированием соответствующих хлорэтанов и совмещёнными методами. Три- и тетрахлорэтилен этим путём можно получить, исходя из ацетилена (через 1,1,2,2-тетрахлорэтан) или из этилена (через 1,2-дихлорэтан).



Вследствие образования больших количеств HCl, особенно во втором случае, целесообразно эти процессы комбинировать с другими хлорорганическими синтезами или оксихлорированием. Кроме того, перхлорэтилен получается при хлорировании различных хлорогидридных веществ, в том числе и из побочных продуктов.

Перхлорэтилен получают также совместно с четыреххлористым углеродом:

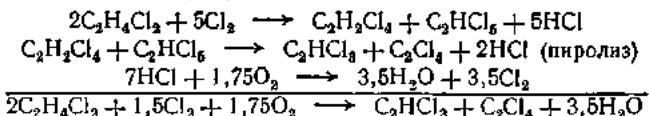


В Советском Союзе трихлорэтилен получают хлорированием ацетилена до тетрахлорэтана с дальнейшим омылением последнего известью. Перхлорэтены получают каталитическим дегидрохлорированием пентахлорэтана, а также совместно с четыреххлористым углеродом сероуглеродным методом хлорирования кубовых остатков C_2-C_6 .

Получение перхлорэтилена и трихлорэтилена одностадийным оксихлорированием, оксигидрохлорированием этилена и хлорированных органических соединений C_3 (процесс фирмы R. P. G. Industries, США). Особенностью данного процесса является возможность использовать широкий диапазон дешевых видов сырья, например этилен, хлоруглеводороды C_3 (или их смеси), а также легко-кипящие побочные продукты и тяжелые остатки производства винилхлорида, хлорметанов, метилхлороформа и дихлорэтана. Достоинство процесса также и в том, что не образуется хлористый водород.

Регулирование расходов сырьевых потоков позволяет изменять соотношение продуктов в широких пределах при высокой степени использования исходного сырья. Процесс можно скорректировать для переработки любой смеси хлорированных углеводородов C_2 с применением хлористого водорода и хлора.

В присутствии псевдоожженного слоя катализатора проводят многостадийную сильно экзотермическую реакцию:



Технологическая схема с использованием в качестве сырья дихлорэтана, хлора и кислорода представлена на рис. 12.16. Пары дихлорэтана смешиваются с хлором, кислородом и рециркулируемым продуктом. Смеси подают в трубчатый реактор 1, в котором поддерживают температуру 320—480 °С и умеренное давление. Тепло реакции отводят путем испарения жидкого теплоносителя в межтрубном пространстве реактора и используют для получения технологического пара.

Продукт реакции, содержащий хлоруглеводороды, водяной пар, небольшое количество хлористого водорода, двуокись углерода и следы других инертных газов, охлаждают вначале в водном, затем в рассольном холодильниках, изготовленных из графита. Образующийся при этом конденсат используют для улавливания органических примесей, содержащихся в инертном газе. Далее инертный газ промывают водой в скруббере 2 и выбрасывают в атмосферу. В сепараторе 3 из конденсата отделяют водный слой, содержащий растворенный хлористый водород. Далее его нейтрализуют либо подают на концентрирование. Нижний органический слой, содержащий C_2HCl_3 и C_2Cl_4 , сушат в колоннах обезвоживания 4 и 4' и подвергают азеотропной ректификации в колонне 5. Сверху ректификационной колонны отбирают трихлорэтилен-сырец; часть его возвращают в колонну 5, а основное количество подают на очистку. В ректификационной колонне 6 из трихлорэтилена отгоняют легкокипящие примеси, которые возвращают в реактор 1. Кубовый остаток колонны 6 после нейтрализации аммиаком, промывки водой в колонне нейтрализации 7 и сушки в колонне 8 отводят в виде товарного трихлорэтилена. Кубовый продукт колонны 5, содержащий перхлорэтилен-сырец, направляют в ректификационные колонны 9 и 10. В колонне 9 отделяют тяжелые остатки, которые затем охлаждают и направляют на рецикл. В колонне 10 отгоняют легкокипящие примеси, которые затем также рециркулируют в реактор 1. Кубовую жидкость колонны 10 после нейтрализации аммиаком, промывки водой в колонне нейтрализации 7' и сушки в колонне 8' отводят в виде товарного перхлорэтилена.

Hydrocarb. Process., 1975, v. 54, № 11, p. 169.

Получение перхлорэтилена из хлора, дихлорэтана или других соединений и углеводородов C_2 (процесс фирмы Diamond Shamrock, США). Производство перхлорэтилена по данному способу включает в себя одновременно хлорирование и дегидрирование дихлорэтана. Перхлорэтилен и хлористый водород являются главными образующимися продуктами.

Технологическая схема процесса показана на рис. 12.17. Жидкий дихлорэтан и сухой хлор подают в реактор 1 с псевдоожженным слоем катализатора. Туда же возвращают и поток циркулирующих ароматических продуктов из секции разделения и очистки. Газообразные продукты реакции подвергают закалочному охлаждению в колонне 2; при этом большая часть органических продуктов конденсируется. Небольшое количество водорода, содержащегося в конденсированном сырье продукте, удаляется нейтрализацией разбавленным щелочным раствором в нейтрализаторе 4. Сырой перхлорэтилен направляют в отстойник 5 для отделения от водной фазы, сушат в осушителе 6 и перегоняют в колонне 8. Легкие органические примеси (например, трихлорэтилен и четыреххлористый углерод) конденсируют и возвращают в виде циркулирующего потока в реактор. Остаток (перхлорэтилен и высококипящие примеси) разделяют перегонкой в колонне 10, перхлорэтиленовый дистиллят нейтрализуют, сушат, после чего к нему добавляют ингибитор. Изменяя рабочие условия в реакторе, при наличии дополнительного дистillationного оборудования, наряду с перхлорэтиленом можно получать и трихлорэтилен.

Пары из колонны выделения перхлорэтилена 3 конденсируют для удаления большей части органических продуктов. Конденсат возвращают в колонну ок-

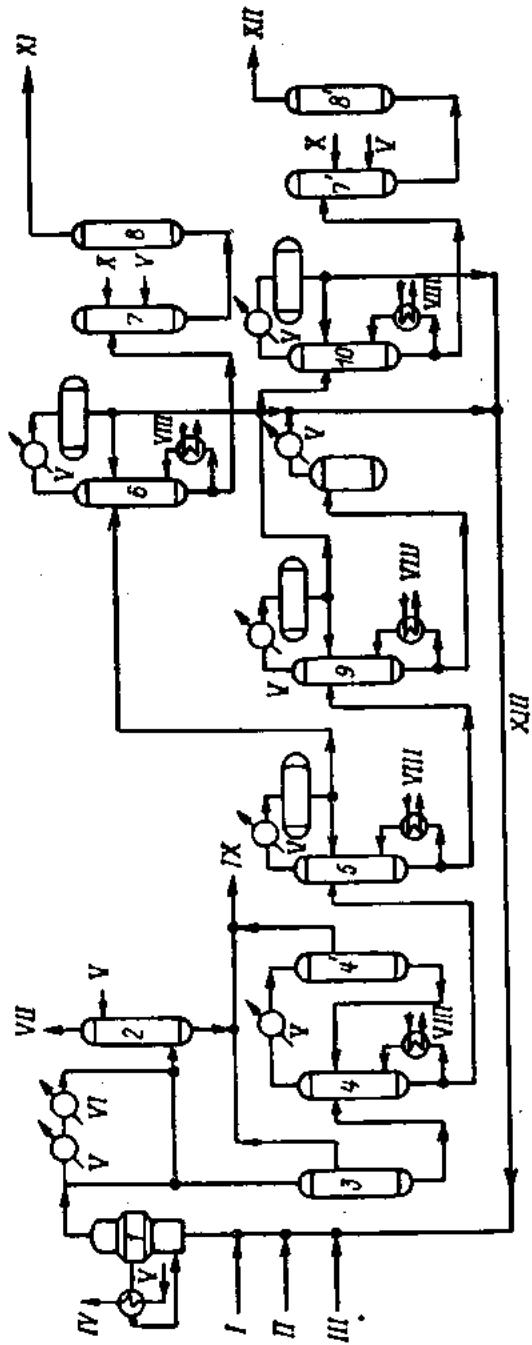


Рис. 12.16. Схема производства перхлортилена и трихлорэтилена с использованием в качестве сырья дихлорэтана, хлора и кислорода (фирма PPG Industries, США):

лаждения, а остаточный газ (главным образом хлористый водород) сжимают до избыточного давления 618—667 кПа, промывают и снова охлаждают, после чего его можно использовать в других процессах или непосредственно реализовать под давлением около 588 кПа.

Коэффициент использования хлора составляет 96—97%, дихлорэтана — более 99%. Степень превращения хлора, углеводорода и водорода в сырьевых потоках в перхлоратилен составляет соответственно примерно 96,5, 93 и 98%.

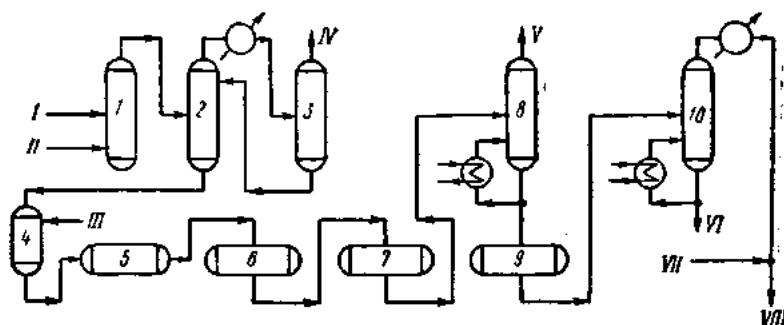


Рис. 12.17. Схема производства перхлорэтилена из дихлорэтана или других соединений и углеводородов C₂ и хлора (фирма Diamond Shamrock):

I — реактор; 2 — колонна охлаждения; 3 — колонна выделения хлористого водорода; 4 — нейтрализатор; 5 — отстойник; 6 — осушитель; 7 — промежуточный сборник сырого перхлорэтилена; 8 — колонна выделения легких продуктов; 9 — промежуточные сборники; 10 — колонна товарного перхлорэтилена; I — дихлорэтан; II — хлор; III — разбавленный щелочным раствором; IV — хлористый водород на сжатие и очистку; V — легкие фракции; VI — тяжелые фракции; VII — ингибитор; VIII — перхлорэтilen.

Общий выход — около 96,3%. При работе на дихлорэтане в качестве сырья образуется около 0,9 т хлористого водорода на 1 т перхлорэтилена; чистота перхлорэтилена обычно 99,8%. Для специальных областей применения дополнительной очисткой получают перхлорэтilen чистотой 99,995%.

Первая промышленная установка, введенная в строй на заводе фирмы Diamond Shamrock (шт. Техас), вырабатывает перхлорэтilen, трихлорэтilen и хлористый водород.

Hydrocarb. Process., 1973, v. 52, № 11, p. 114.
Chem. Eng., 1974, v. 81, № 13, p. 156; № 15, p. 115.

Хлоропрен

Промышленное производство хлоропрена из ацетилена через винилацетилен и хлорированного каучука было впервые осуществлено в США в 1931 г. фирмой Du Pont (ША). Этот классический способ получения хлоропрена был единственным вплоть до 1966 г. и практически осуществлен во всех промышленно развитых странах.

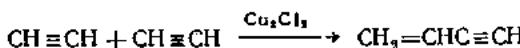
В 1966 г. во Франции фирмой Distugil S. A. была введена в строй первая промышленная установка по производству хлоропрена на основе бутадиена и хлора по способу, разработанному английской фирмой Distillers Co.

За истекшие 40 лет способ получения хлоропрена на основе ацетилена был существенно усовершенствован и улучшены технико-экономические показатели, но несмотря на это, данный способ все же требует более высоких капиталовложений и дорогостоящего сырья. Кроме того, этот синтез взрывоопасен вследствие применения производных ацетилена. Поэтому, в настоящее время он вытесняется экономически более эффективным методом на основе бутадиена или бутенов.

Получение хлоропрена из ацетилена (процесс фирмы Du Pont, США). Этот синтез включает димеризацию ацетилена в винилацетилен в присутствии хлористых солей меди в качестве катализатора, с последующим каталитическим гидрохлорированием полученного винилацетилен в хлоропрен.

Ацетилен, применяемый для синтеза винилацетилен, помимо обычной очистки от примесей, должен быть дополнительно очищен от кислорода, чтобы последний не попал в систему.

Превращение ацетилена в димер — винилацетилен схематически может быть выражено следующей основной реакцией:



Тепловой эффект реакции димеризации ацетилена положителен. При каталитической димеризации ацетилена помимо основного продукта — винилацетилен — образуются тримеры, тетрамеры, гексамеры и другие полимеры ацетилена. Это обусловлено химической активностью ацетилена и связанной с этим способностью его к многочленным реакциям.

Основными факторами, влияющими на показатели процесса димеризации ацетилена, являются активность катализатора, время контакта ацетилена с катализатором, температура, давление, состав исходного сырья.

В промышленной практике используют катализаторы, содержащие в различном соотношении следующие составные части: CuCl , NH_4Cl , H_2O и HCl . Хлорид аммония в ряде случаев заменяют хлоридами щелочных или щелочноземельных металлов (KCl , NaCl и др.).

Ацетилен обладает наибольшей растворимостью в растворе хлорида меди (I), поэтому эта соль применяется почти во всех промышленных каталитических системах. С хлоридом аммония хлорид меди (I) образует комплексное соединение, которое является катализатором реакции. Соотношение между CuCl и H_2O определяет устойчивость комплекса. Соляную кислоту к катализатору добавляют в целях предотвращения гидролиза.

Ниже представлен примерный состав катализаторов димеризации ацетилена, применяемых в промышленном производстве винилацетилен:

Хлорид меди (I), % (масс.)	30—46
Мольное соотношение CuCl/MeCl	1 : 1
Медная пудра, % (масс.)	До 4
Вода, % (масс.)	Остальное

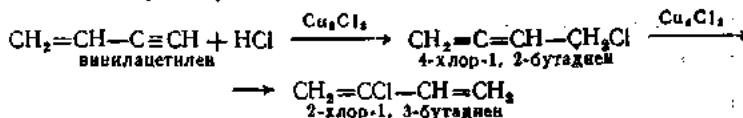
Одно из важнейших условий, которому должна удовлетворять конструкция реактора, — обеспечивать хорошее распределение потоков ацетилена в катализаторе, т. е. хороший контакт газа с катализатором.

Газовая смесь, полученная в процессе димеризации ацетилена, состоит из непрореагированного ацетилена, винилацетилен, дивинилацетилен, ацетальдегида, метилвинилкетона, винилхлорида, азота, кислорода, паров абсорбента, водяных паров, содержащих хлористый водород, и др. Непрореагировавший ацетилен, выделенный при разделении газовой смеси, возвращают снова в цикл димеризации.

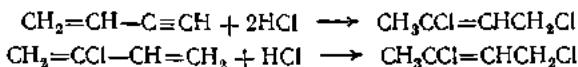
Винилацетилен из реакционной газовой смеси выделяют абсорбционным или конденсационным способом.

Процесс получения хлоропрена из винилацетилен протекает в две стадии: при гидрохлорировании винилацетилен сначала образуется 4-хлор-1,2-бутадиен, который может легко изомеризоваться с переходом атома хлора из положения 4 в положение 2 с перемещением двойной связи.

В случае, если реакцию ведут в присутствии хлорида меди (I), в продукте не остается 4-хлор-1,2-бутадиена:



Наряду с основной реакцией образования хлоропрена образуется 1,3-дихлор- β -бутилен (дихлорид) по схеме:



Образование дихлорбутинов является нежелательным. Хлоропрен отделяют от дихлорида ректификацией.

Основная реакция гидрохлорирования винилацетилена проходит через промежуточные комплексные продукты. Термодинамическая теплота образования хлоропрена из винилацетилена и хлористого водорода составляет 1,20—1,56 МДж/кг, а теплота растворения хлористого водорода в катализаторе — около 1,8 МДж/кг.

Продолжительность каждого цикла работы катализатора составляет 1500—2000 ч.

Схема процесса получения хлоропрена в вертикальном реакторе с газлифтом приведена на рис. 12.18. Винилацетилен, пройдя испаритель 2, заполненный горячей водой и подогреваемый острым паром, вместе с водяными парами при 40—48 °C поступает в нижнюю часть реактора-гидроклоринатора 3. Хлористый водород подают в трубу газлифта реактора, где он поглощается катализатором, представляющим собой солянокислый водный раствор хлористой меди и хлористого железа следующего состава [в % (масс.)]: CuCl 20, FeCl₃ 12, HCl 14, H₂O остальное. В реактор поступает также возвратный жидкий винилацетилен. Для предотвращения образования ацетиленовидных меди в реактор подают соляную кислоту.

Реакционные газы, содержащие 60% (масс.) непрореагированного винилацетиlena, 27% (масс.) хлоропрена, хлористый водород, дихлорбутилен, а также другие образующиеся при гидрохлорировании продукты реакции, под давлением 19,61 кПа направляют в колонну влажного сырца. Для предотвращения самопроизвольной полимеризации хлоропрена в колонну подают ингибитор. Погон колонны 4, называемый влажным хлоропреном-сырцом, содержит дихлорбутилен, хлоропрен, водяные пары и частично винилацетилен. Хлоропрен-сырец проходит сепаратор 8, холодильник 9, осушитель 10 и накапливается в сборнике 11. Винилацетилен, не прореагировавший в гидроклоринаторе, конденсируют в системе конденсаторов. Часть его идет на орошение колонны влажного сырца, другую часть возвращают в гидроклоринатор 3. Остатки несконденсированного винилацетата улавливают в абсорбере 12 кубовыми продуктами (абсорбент) колонны ректификации хлоропрена. Хлористый водород из неабсорбированных газов улавливают в абсорбере 13. Насыщенный винилацетиленом абсорбент направляют на смешение с сухим сырцом в сборнике 11. Сухой сырец, содержащий 34% (масс.) винилацетиlena, 64% хлоропрена, а также некоторое количество дихлорбутилена и других примесей, поступает на питание колонны ректификации винилацетиlena 17, в которой поддерживает вакуум. Выделенный винилацетилен (около 97%) возвращают в общее хранилище винилацетиlena. Кубовый продукт колонны 17, называемый отогнанным сырцом, содержит 97,0% (масс.) хлоропрена. Его подают на питание колонны ректификации хлоропрена 24, работающей под вакуумом. Продукт верхней части колонны 24 конденсируют в системе конденсаторов и направляют на нейтрализацию и осушку в осушитель 28. Осушенный хлоропрено-ректификат содержит 99,9% (масс.) хлоропрена. Продукт нижней части колонны ректификации хлоропрена представляет собой смесь, состоящую из 72—78% дихлорбутилена, 2—4% хлоропрена, 16—20% (масс.) димера хлоропрена и других примесей. Его направляют на дегидрохлорирование.

Побочным продуктом производства хлоропрена является дихлорбутилен, на образование которого расходуется около 3—4% (масс.) винилацетиlena. Содержание в хлоропрено-ректификате дихлорбутилена отрицательно влияет на процесс полимеризации хлоропрена и на свойства получаемого хлоропренового каучука.

Теоретически для получения 1 т хлоропрена из ацетиlena требуется 587,5 кг винилацетиlena. Однако вследствие образования в этом процессе 1,3-дихлор-2-бутилена и димера хлоропрена, а также технологических и механических потерь в процессе гидрохлорирования и разделения продуктов реакции, расход винилацетиlena на 1 т хлоропрена колеблется в пределах 645—650 кг. При этом

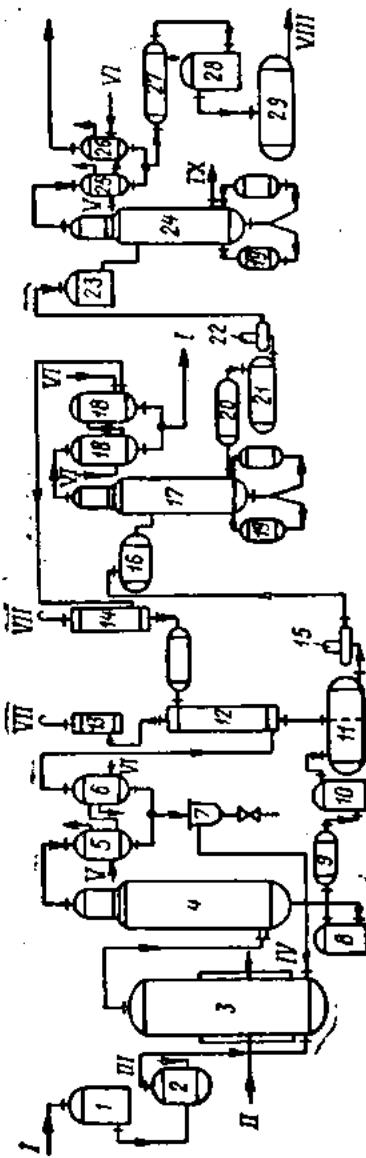


Рис. 12.18. Схема производства хлоропрена в вертикальном реакторе с газлифтом:
 1 — напорный бак; 2 — испаритель; 3 — вертикальный реактор; 4 — колонка вспомогательного сырья; 5, 6, 18 — конденсаторы винилакрилатов; 7 — испаритель-хлорокарбонатор; 8 — сепаратор; 9, 20 — ходильники; 10, 23 — осушитель; 11, 21, 29 — сборники; 12, 13, 14 — абсорберы; 15, 22 — насосы сырья; 16, 23 — расходный бак; 17, 24 — ректификационные колонны; 19 — кипятильник; 25, 26 — конденсаторы хлоропрена; 27 — переходящий; 11 — пар; 14 — возвратный винилакрилат; 17 — рассос с $t = 15^{\circ}\text{C}$; 18 — рассос с $t = 30^{\circ}\text{C}$; 21 — винилакрилат; 23 — хлоропропен-ректификатор; VII — атмосфера; VII — подачные продукты.

основным источником технологических потерь является образование 1,3-ди-хлор-*в*-бутилсна.

Высокая агрессивность продуктов, применяемых в процессе, вызывает сильную коррозию аппаратуры. Поэтому необходимы специальные коррозионностойкие материалы.

Оригинальный вариант технологии этого метода разработан в Советском Союзе А. Л. Клебанским с сотрудниками (ВНИИСК), и в 1940 г. освоено промышленное производство по этому методу в Ереване.

Реакцию димеризации ацетилена ведут в барботажных реакторах адиабатическим методом. Необходимую температуру поддерживают за счет испарения воды и продуктов реакции при ширкуляции через раствор катализатора избытка ацетилена.

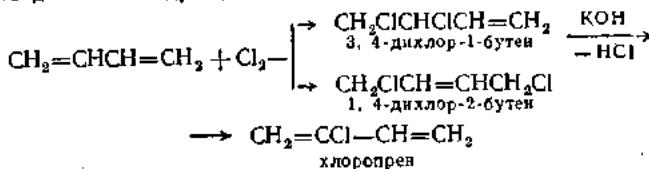
Советскими авторами разработан эффективный метод разделения продуктов полимеризации ацетилена и выделения чистого винилацетилена. Он основан на избирательной абсорбции растворителями (ксилолом, этилбензолом, хлорбензолом и др.) с последующей десорбцией и ректификацией винилацетилена из его раствора в смеси с дивинилацетиленом и высшими полимерами ацетилена. Метод характеризуется большей безопасностью по сравнению с применяемым методом низкотемпературной конденсации (фирмы Du Pont, Bayug A. G.). В процессе используются эффективные ингибиторы окисления (полифенолы, ароматические амины и др.). Выход винилацетилена составляет примерно 80% на пропагрировавший ацетилен.

Гидролизование винилацетилена ведут также оригинальным непрерывным методом в адабатических условиях на катализаторе измененного состава, позволяющим повысить выход хлоропрена до 94%.

В связи с жесткими требованиями, предъявляемыми к чистоте хлоропрена, была разработана оптимальная схема полного разделения всех продуктов гидрохлорирования и получения хлоропрена высокой чистоты — 99,95%.

Литература. О. Б. Основы технологии синтеза каучуков. М., «Химия», 1972, с. 171-172.

Получение хлоропрена из бутадиена, бутан-бутеновой фракции или их смеси (процесс фирмы Distillers Co, Англия). Процесс получения хлоропрена из бутадиена проводится по следующей схеме:



Принципиальная схема производства хлоропрена хлорированием бутадиена представлена на рис. 12.19. Бутадиен и хлор тщательно освобождаются от влаги в осушителе 1 и поступают в реактор 3. Хлорирование бутадиена идет непрерывно в газовой фазе при температуре около 300 °С. Процесс можно регулировать таким образом, чтобы получить смесь, состоящую из 3,4-дихлор-1-бутена и 1,4-дихлор-2-бутена в соотношении 60 : 40 и содержащую небольшие количества изомерных тетрахлорбутанов и других побочных продуктов.

Смесь полученных дихлорбутиленов отделяют в колонне 4 ректификацией от непрореагированного бутилена, небольших количеств хлористого водорода и побочных продуктов, затем направляют на стадию изомеризации. Процесс изомеризации проводят в реакторе 5. При нагревании в присутствии небольшого количества медной проволоки и хлорида меди (I) цис- и транс-1,4-дихлор-2-бутены изомеризуются в 3,4-дихлор-1-бутен. Полученные изомеры разделяют на ректификационной колонне 7. Образующийся хлоропрен очищают ректификацией.

Выделенный 3,4-дихлор-1-бутен подвергают дегидрохлорированию в аппарате б, нагревая его с водными растворами щелочей KOH или NaOH.

Хлоропрен, полученный путем хлорирования бутадиена, содержит, % (масс.): 2-хлор-1,3-бутадиена — 98,5; 1-хлор-1,3-бутадиена — 1,0; альдегида — 0,2; 3,4-дихлор-1-бутина — 0,01; димеров хлоропрена — 0,01; другие примеси (кетоны, винилакрилаты) незначительны.

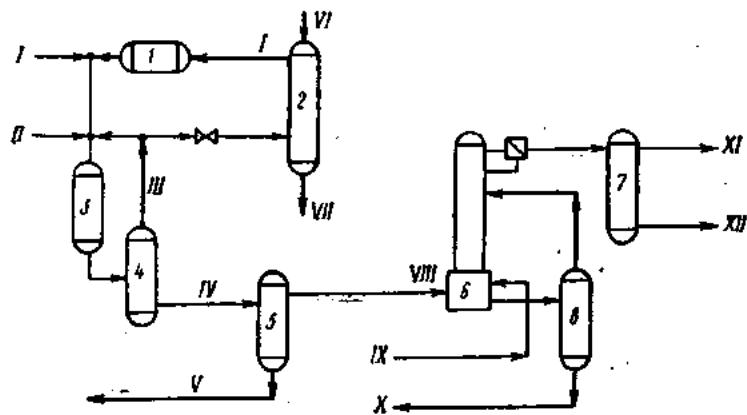


Рис. 12.19. Схема производства хлоропрена хлорированием бутадиена (фирма Distillers Co):

I — осушитель; 2 — скруббер; 3 — реактор; 4 — дегазирующая колонна; 5 — реактор изомеризации; 6 — дегидрохлорирующий аппарат; 7 — ректификационная колонна; 8 — отпарная колонна; I — бутадиен; II — хлор; III — смесь бутадиена и хлористого водорода; IV — дихлорбутены; V — высококипящие компоненты; VI — вода; VII — водный раствор хлористого водорода; VIII — 3,4-дихлор-1-бутил; IX — водный раствор едкого натра; X — водный раствор хлорида натрия; XI — чистый хлоропрен; XII — 1-хлорбутадиен.

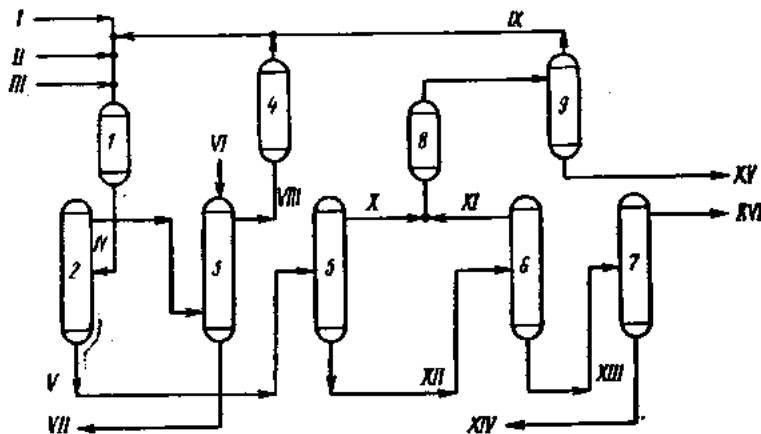


Рис. 12.20. Схема производства хлоропрена хлорированием фракции углеводородов C_4 (фирма Distillers Co):

I — реактор; 2 — дегазирующая колонна; 3 — скруббер; 4 — осушитель; 5, 6 — сепараторы; 7 — реактор изомеризации; 8 — ёмкость; 9 — дегидрохлорирующий аппарат; I — бутадиен; II — бутилены; III — хлор; IV — смесь бутадиена, бутиленов и хлористого водорода; V — смесь дихлорбутанов, хлорбутилов и дихлорбутенов; VI — вода; VII — водный раствор хлористого водорода; VIII — смесь бутадиена и бутиленов; IX — смесь бутадиена, бутиленов и хлористого водорода; X — хлорбутилов; XI — дихлорбутилов; XII — смесь дихлорбутанов и дихлорбутенов; XIII — дихлорбутены; XIV — высококипящие компоненты; XV — высококипящие примеси; XVI — 3,4-дихлор-1-бутил.

Хлоропрен чрезвычайно легко окисляется и подвергается реакциям полимеризации. Для предотвращения этих нежелательных реакций процесс следует вести при строгом контроле параметров, с использованием искривленной атмосферы и соответствующих ингибиторов.

По данным фирмы Distillers Co для выработки 1 т хлоропрена по этому методу требуется 722 кг бутадиена.

Себестоимость вырабатываемого этим методом хлоропрена при невысокой стоимости бутадиена такая же, как и при производстве хлоропрена из ацетилена, а капиталовложения ниже.

При применении в качестве сырья бутан-бутеновой фракции смесь бутенов хлорируют в газовой фазе при температуре около 400 °C с образованием дихлорбутенов (смесь 1-хлор-2-бутена и 3-хлор-1-бутена) и дихлорбутанов. Полученную смесь разделяют,monoхлорбутены подвергают термическому дегидрохлорированию в трубчатом реакторе при температуре около 600 °C с образованием бутадиена и хлористого водорода; бутадиен возвращают в хлоратор. Смесь дихлорбутенов подвергают изомеризации и далее обрабатывают так же, как в процессе на основе бутадиена.

Схема получения хлоропрена хлорированием фракции углеводородов C₄ показана на рис. 12.20. По предварительным проектным расчетам, производство хлоропрена из бутадиена, выделенного из пиролизной фракции C₄, характеризуется лучшими технико-экономическими показателями по сравнению с показателями для других промышленных способов синтеза хлоропрена.

Hydrocarb. Process., 1968, v. 47, № 11, p. 127.

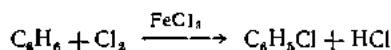
Хим. пром. за рубежом, М., НИИЭХИМ, 1970, № 8, с. 73.

Asinger F. Die petrochemische Industrie. Akademie-Verlag, Berlin, 1971. 1329 S.

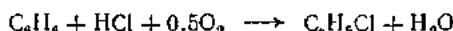
Хлорбензолы

Монохлорбензол. Хлорбензол — важный полуфабрикат в производстве некоторых аминов, интрохлорбензолов, хлорацилинов, витрофенолов, из которых получают затем красители, лекарственные и вспомогательные вещества, пестициды. Монохлорбензол находит также некоторое применение как растворитель. Из хлорбензола синтезируют известный инсектицид 4,4'-дихлордифенилтрихлорметилметан.

Хлорбензол в промышленности получают прямым хлорированием бензола



и окислительным хлорированием бензола смесью хлористого водорода с воздухом (метод Рашига):



Однако, если хлорбензол должен использоваться при изготовлении красителей или промежуточных соединений, то предпочтительно прямое жидкофазное хлорирование сухим газообразным хлором.

Реакция хлорирования бензола экзотермична (92,11 кДж на 1 моль хлора), поэтому производительность хлораторов практически зависит от интенсивности отвода тепла реакции.

Взаимодействие со свободными галогенами, ведущее к замещению атомов водорода в ядре, является одной из типичных реакций для ароматических соединений. В большинстве случаев эта реакция протекает в присутствии гомогенных катализаторов, но в очень мягких условиях, вследствие чего другие возможные направления хлорирования не получают развития.

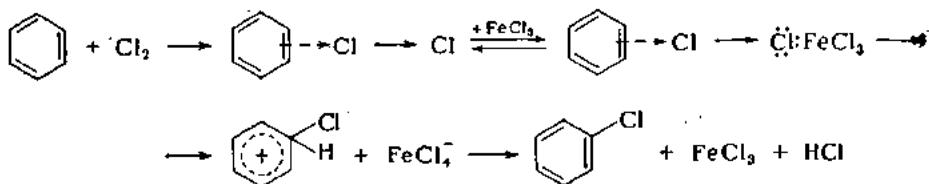
К числу катализаторов хлорирования в ядре принадлежит свободный иод, а также галогениды железа, алюминия, цинка, сурьмы, олова и агрегатные кислоты. Практическое значение получил хлорид железа, самого дешевого из металлов. Концентрация FeCl₃ в бензоле составляет 0,01—0,015%. Хлорное железо можно вводить в бензол, подаваемый на хлорирование, но рациональнее, чтобы оно образовалось непосредственно при хлорировании бензола. Для этого

в реактор помещают стальную насадку, при пропускании через нее хлора протекает следующая реакция:



Иногда в реакционную жидкость вводят хлорид железа (II) FeCl_2 , который в процессе хлорирования превращается в FeCl_3 .

Первой стадией реакции является образование π-комплекса ароматического соединения с молекулой хлора. Катализатор взаимодействует с этим комплексом, что помогает поляризации связей и образованию карбоний-иона:



Исходный бензол должен быть очищен от сернистых соединений (сероуглерод, тиофен) и тщательно обезвожжен, это повышает активность катализатора и качество продуктов.

Технологическая схема производства хлорбензолов прямым хлорированием бензола, применяемая в Советском Союзе, показана на рис. 12.21. Избыток бензола и газообразный хлор, осущесненный серной кислотой, подают в нижнюю часть хлоратора 2, в котором поддерживается температура 76–83 °С. Образующийся при хлорировании хлористый водород вместе с парами бензола, остатками влаги и газообразными примесями, содержащимися в хлоре, отводят из верхней части хлоратора. Одновременно испаряется и некоторое количество образованного хлорбензола. Количество испаряющегося бензола составляет 1,4–1,5 т на 1 т получаемого хлорбензола. Хлораторы, работающие при кипении реакционной массы, имеют более высокую производительность, так как на испарение расходуется значительное количество реакционного тепла.

Чтобы предотвратить образование ди- и полихлорбензолов, хлорирование бензола ведут ис до конца. В продуктах реакции остается 50–68% испрорагированного бензола. В этом случае количество образующихся полихлоридов не превышает 3,5–4,5% от количества получаемогоmonoхлорбензола.

Выделение бензола из отходящих газов осуществляют двухступенчатым охлаждением: сначала газы охлаждаются до 30 °С, при этом конденсируется около 90% содержащегося в них бензола, затем при –2 °С из газов дополнитель но выделяют более 9% бензола. Аппаратурное оформление процесса охлаждения газов может быть различным. Во второй ступени охлаждения газы проходят холодильники, охлаждаемые хлорбензолом, который в свою очередь предварительно пропускают через рассольный теплообменник или их охлаждают в конденсаторе смешения ...₅.

Раствор бензола в хлорбензole, вытекающий из нижней части аппарата, частично через холодильник 7 вновь направляют на орошение конденсатора смеси, из другой части раствора выделяют бензол в ректификационной колонне 8. Жидкую смесь хлорбензола, бензола, полихлоридов, хлорного железа, хлористого водорода, растворенного в жидкости, и других продуктов реакции непрерывно отбирают из расширенной части хлоратора 2. Вместе с раствором, отбираемым из конденсатора 5, ее направляют на разделение в двухколонный ректификационный агрегат непрерывного действия. Поступающая в насадочную колонну 8 смесь содержит 64–65% (масс.) бензола, 33,5–34% хлорбензола, около 1,5% полихлоридов и немного растворенных хлористого водорода и хлорного железа. Иногда реакционную массу перед ректификацией обрабатывают слабым раствором едкой щелочи для нейтрализации хлористого водорода и разрушения хлорного железа. В кубовой части колонны 8 поддерживают температуру 133–141 °С, а в верхней части – 75–81 °С. Дистиллят, отгоняемый из колонны, содержит 99,5% бензола и 0,5% хлорбензола. Из кубовой части колонны непрерывно

вытекает хлорбензол-сырец, содержащий 0,15—0,25% бензола и 3,5—4,5% полихлоридов. Товарный хлорбензол из сырца отгоняют в колонне 12. Полученный хлорбензол содержит 0,3—1,1% полихлоридов и около 0,3 бензола. В смеси полихлоридов, вытекающей из куба колонны, содержание хлорбензола обычно не превышает 10%. Эта смесь может быть использована для получения тетра- и гексахлорбензола или переработана для получения хлорбензола, *o*- и *n*-дихлорбензола.

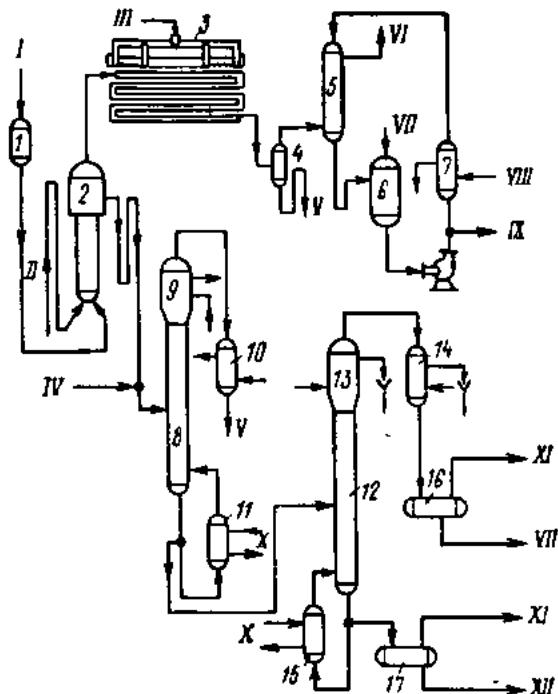


Рис. 12.21. Схема непрерывного процесса хлорирования бензола (Советский Союз):

1 — бачок для поддержания постоянного уровня жидкости в хлораторе; 2 — хлоратор; 3 — оросительный холодильник; 4 — сепаратор; 5 — конденсатор смешения; 6 — промежуточный сборник; 7 — холодильник; 8, 12 — ректификационные колонны; 9, 13 — дефлегматоры; 10, 14 — конденсаторы; 11, 16 — кипятильники; 15, 17 — вакуум-сборники;

I — бензол; II — хлор; III — вода; IV — поток из аппарата 5; V — сконденсированный бензол; VI — хлористый водород; VII — хлорбензол; VIII — рассол; IX — поток в аппарат 8; X — пар; XI — к вакуум-насосу; XII — полихлориды.

В настоящее время непрерывный способ хлорирования бензола при температуре кипения реакционной массы освоен во всех цехах производства хлорбензола в СССР.

o- и *n*-Дихлорбензол, *o*- и *n*-Дихлорбензол образуется в качестве побочного продукта при хлорировании бензола или хлорбензола в присутствии хлорного железа при 50—60 °C. *Мета*-изомер образуется в незначительных количествах. Остаток после отгонки непрерагированного бензола или хлорбензола содержит около 60% *пара*- и 40% *ортого*-изомеров дихлорбензола.

Разделение этих изомеров ректификацией представляет сложную проблему, поэтому предпочитают подвергать их кристаллизации. Выпавшие кристаллы *n*-дихлорбензола далее направляют на дробную перекристаллизацию с целью полу-

чения чистого *пара*-изомера. Маточный раствор, обогащенный *o*-дихлорбензолом, разделяют на следующие фракции: фракцию, обогащенную *пара*-изомером, которую рециркулируют в кристаллизатор, фракцию высокочистого *ортого*-изомера и фракцию полихлорированных бензолов.

В прошлом, *пара*-изомер пользовался большим спросом, но использование *ортого*-изомера в качестве растворителя для толуолдизоцианата привело в последнее время к нехватке *ортого*-изомера. Предложен процесс для производства *ортого*-изомера, наряду с очень малыми количествами *пара*-изомера.

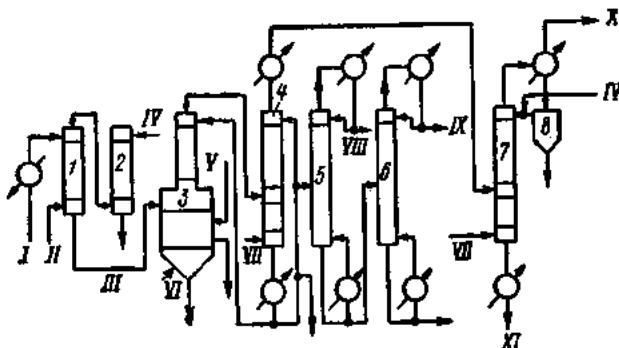


Рис. 12.22. Схема производства трихлорбензола (Советский Союз):

I — аппарат для отдувки метанола; 2, 7 — абсорбционные колонны; 3 — дегидрохлоратор ГХЦГ; 4 — насадочная колонна; 5, 6 — ректификационные колонны; 6 — отстойник; 7 — пульпа ГХЦГ; 8 — азот; III — метанол; IV — вода; V — высокотемпературный органический теплоноситель; VI — хлор; VII — воздух; VIII — легкокипящие компоненты; IX — трихлорбензол; X — на санитарную установку; XI — 20%-ный раствор соляной кислоты.

o-Дихлорбензол применяют в качестве растворителя толуолдизоцианата, теплоносителя, экстрагента для экстрактивной ректификации этилбензола из смеси с ксиолами. Часть *o*-дихлорбензола используется для синтеза *o*-фенилендиамина и антрахинонов.

Гексахлорбензол. Гексахлорбензол является довольно активным избирательным fungицидом. Его используют также для производства термостойких полиэфиров и полиуретановых пенопластов.

Гексахлорбензол с высокими выходами получают исчерпывающим хлорированием бензола и его хлорпроизводных в присутствии катализаторов. Хлорирование можно вести как в жидкой, так и в газовой фазах при повышенной температуре. Последний способ предпочтительнее. ГХБ можно получать также исчерпывающим хлорированием гептана, хлорированием толуола.

Практически важным способом получения гексахлорбензола является переработка нетоксичных изомеров гексахлорциклогексана (ГХЦГ), выход которых на 1 т обогащенного *γ*-изомером гексахлорана достигает 10—12 т. Сжигание такого количества отходов сопряжено с высокими дополнительными затратами, а захоронение недопустимо с санитарной точки зрения. Выход ГХБ по этому методу достигает более 95%.

На рис. 12.22 представлена технологическая схема производства трихлорбензола из нетоксичных изомеров ГХЦГ.

Нетоксичные изомеры ГХЦГ направляют на переработку в трихлорбензол в виде суспензии, это упрощает транспортировку и дозирование сырья в непрерывном процессе. Суспензию после удаления метанола (экстрагент *γ*-изомера) направляют на дегидрохлорирование, которое проводят при нормальном давлении в жидкой фазе, подводя тепло через греющую поверхность и инициируя реакцию хлором, что позволяет не только ускорить процесс, но и снизить температуру. Парогазовая смесь, состоящая из хлористого водорода, три- и тетрахлорбензолов и непревращенного ГХЦГ, поступает в ректификационную

колонну, установленную непосредственно на дегидрохлораторе 3 и орошающую техническим трихлорбензолом. Выходящие из ректификационной колонны пары ГХБ в хлористого водорода направляют в насадочную колонну 4, орошающую циркулирующим охлажденным конденсатом. Растворенный хлористый водород удаляют из технического ГХБ, подавая воздух в нижнюю часть насадочной колонны 4. Отходящий хлористый водород поступает в колонну 7 на абсорбцию водой в адиабатических условиях.

Часть технического трихлорбензола периодически или непрерывно (в зависимости от мощности производства) подвергают дополнительной ректификации для получения фракции, содержащей 99% и более изомеров ТХБ.

Трихлорензол применяется в производстве жидких диэлектриков, в качестве растворителя и как полупродукт в некоторых синтезах.

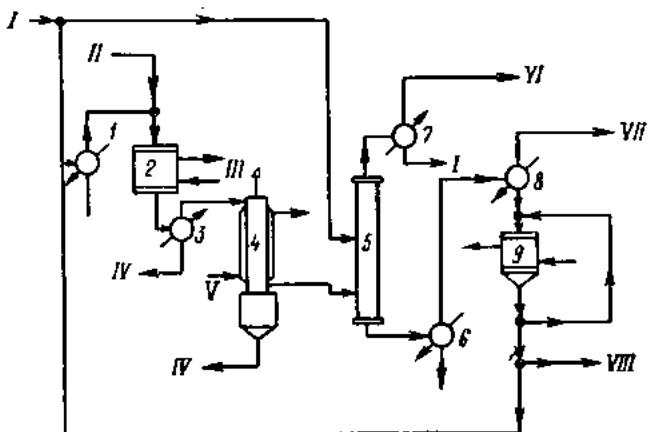


Рис. 12.23. Схема производства гекса- и тетрахлорбензола (Советский Союз):
 I, 6 — испарители; 2 — реактор; 3 — теплообменник; 4 — конденсатор ГХБ; 5 — насадочная колонна; 7, 8 — конденсаторы; 9 — кристаллизатор;
 I — трихлорбензол; II — хлор; III — высокотемпературный органический теплоноситель;
 IV — гексахлорбензол; V — вода; VI — хлористый водород на абсорбцию; VII — на санитарную очистку; VIII — тетрахлорбензол.

Производство гекса- и тетрахлорбензолов (рис. 12.23) включает каталитическое исчерпывающее хлорирование паров трихлорбензола, конденсацию паров ГХБ, очистку хлористого водорода от примесей хлора и ГХБ и абсорбцию его водой с получением соляной кислоты. Одновременно абсорбируется хлористый водород, получаемый в производстве ТХБ.

Технический трихлорбензол хлорируют взятым в избытке хлором в стационарном слое катализатора, отводя выделяющееся реакционное тепло через теплообменную поверхность. Съем ГХБ превышает 1 кг с 1 кг катализатора в час. Выходящая из реактора 2 парогазовая смесь содержит ГХБ, HCl и избыточный хлор. Конденсацию паров ГХБ осуществляют в две ступени. На первой ступени реакционные газы охлаждают до 230—240 °С в трубчатом теплообменнике 3 и получают жидкий ГХБ. На второй ступени в аппарате 4 (пленочный кристаллизатор с принудительным удалением кристаллов с поверхности теплообменника) получают кристаллический продукт с помощью дальнейшего охлаждения водой до 30—50 °С. Получаемый кристаллический ГХБ содержит более 95% основного вещества.

Хлористый водород и хлор, а также отдувочные газы поступают в орошающую трихлорбензолов колонну 5, которая предназначена для улавливания пыли и паров ГХБ, связывания избыточного хлора (остающегося при производстве ГХБ), концентрирования тетрахлорбензолов. Из нижней части колонны выводится кубовая жидкость, содержащая до 55—60% тетрахлорбензолов. Товар-

ный 1,2,4,5-тетрахлорбензол может быть выделен из этой жидкости (выход 80—90%) различными методами, в частности фракционной плавкой после предварительного осветления в аппарате 6. Выделяемые при этом остальные полихлориды бензола возвращают в процесс получения ГХБ, промежуточную фракцию передают в кристаллизатор 9.

Основные аппараты в производстве три-, тетра- и гексахлорбензолов изготовлены из нержавеющей стали X18H10T.

Рассмотренные производства высших полихлоридов бензола характеризуются высокой экономичностью, поскольку в процессах используется дешевое сырье (словная цена нетоксичных изомеров ГХЦГ, принятая в нашей стране, равна 20 руб./т). Выходы продуктов на всех стадиях близки к количественным.

Скибинская М. Е., Гаврилов Ю. А. и др. Хим. пром., 1974, № 7, с. 25.

Хладоны (фреоны)

Очень малотоксичные и совершенно негорючие хладоны широко используются в качестве хладагентов в холодильных машинах, особенно для бытовых целей (холодильники, системы кондиционирования воздуха и т. д.), поскольку другие хладагенты (например, аммиак) или токсичны или опасны в употреблении. Широко применяются хладоны и в качестве пропеллеров для аэрозольного распыления некоторых веществ.

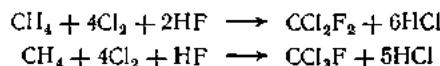
Наибольшее значение в технике имеют трихлорфторметан (хладон-11, фреон-11), дихлордифторметан (хладон-12, фреон-12), моноглордифторэтан (хладон-22, фреон-22) и трихлортрифторметан (хладон-113, фреон-113).

Хладон-12 является наиболее крупнотоннажным продуктом по сравнению с другими фторсодержащими производными углеводородов. Около 50% производимого дихлордихлорметана (иногда в смеси с хладоном-11) используется в качестве пропеллента аэрозолей, хладагента, пенообразователя для производства полиуретановых пенопластов и т. п.

Хладон-11 чрезвычайно стабилен вплоть до 450 °C и негорюч. Он является предпочтительной жидкостью для крупных центробежных холодильных установок.

Важнейшие хладоны получают в промышленности замещением атомов хлора на фтор в хлороформе, четыреххлористом углероде, тетра-, пента- и гексахлорэтане и метилхлороформе.

Получение хладона-11 и -12 из метана, фтористого водорода и хлора (процесс фирмы Montecatini Edison P. A., Италия). Хлорфторирование метана протекает в соответствии со следующими уравнениями, представляющими собой сумму двух различных консеквативных реакций — хлорирования, сопровождаемого фторированием:



Регулирование температуры реакций, протекающих с большим экзотермическим эффектом, осуществляется путем рециклия галогенсодержащих продуктов, что позволяет также получить высокую селективность и конверсию.

Схема производства хладона-11 и хладона-12 с получением побочного хлористого водорода представлена на рис. 12.24. Одностадийный процесс совместного хлорирования и фторирования метана безводным фтористым водородом и сухим хлором ведут в реакторе 1 с псевдоожженным слоем катализатора при 370—450 °C и давлении 392—588 кПа. В колонне 2 выделяют непрореагировавшие продукты и направляют на рецикл в реактор 1. Дистилляционная колонна 3 служит для извлечения хлористого водорода. Затем смесь хлорфторметанов в серии абсорбционных колонн 4—6 промывают, сушат каустиком и серной кислотой.

В дистилляционной колонне 7 продукты реакции конденсируют и очищают от низкокипящих примесей. Фракции хладона-11 и хладона-12 могут быть легко разделены в колонне. Чистота разделенных продуктов составляет 99,99% для дихлордифторметана и 99,96% для трихлортрифторметана,

По сравнению с традиционными процессами, процесс на основе хлорирования метана имеет то преимущество, что он использует более дешевое сырье при сравнимых капитальных затратах.

Выход смеси хладона-11 и хладона-12, массовое соотношение которых равно 50/50, составляет 99% по метану, 97% по хлору и 94% по хлористому водороду.

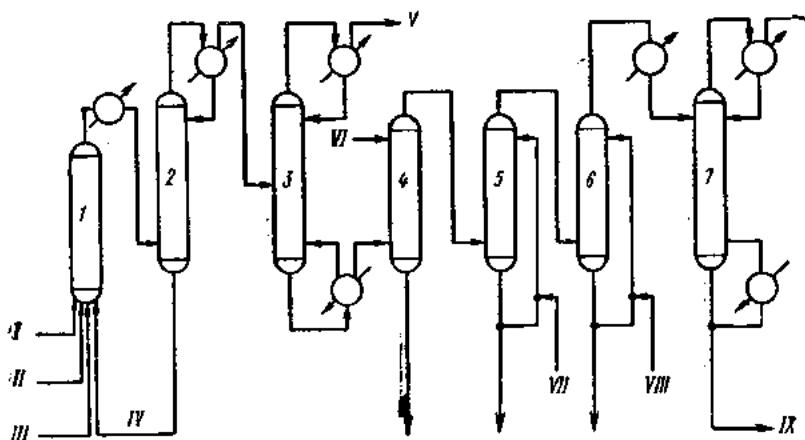


Рис. 12.24. Схема производства хладона-11, хладона-12 из метана, фтористого водорода и хлора с получением побочного хлористого водорода (фирма Montecatini Edison P. A.):

1 — реактор; 2 — стриппинг-колонна; 3 — колонна выделения хлористого водорода; 4, 5, 6 — абсорбционные колонны для промывки и сушки; 7 — колонна выделения хладона-11 и хладона-12;

I — хлор; II — метан; III — фтористый водород; IV — рецикл; V — хлористый водород; VI — вода; VII — раствор едкого натра; VIII — серная кислота; IX — смесь хладона-11 и хладона-12 («Альгифрен»).

На 1000 кг этой смеси при производстве 1480 кг побочного хлористого водорода необходимо: четыреххлористого метана 132, хлора 2380, фтористого водорода 260 кг.

Первая промышленная установка была введена в строй в 1969 г. (Италия).

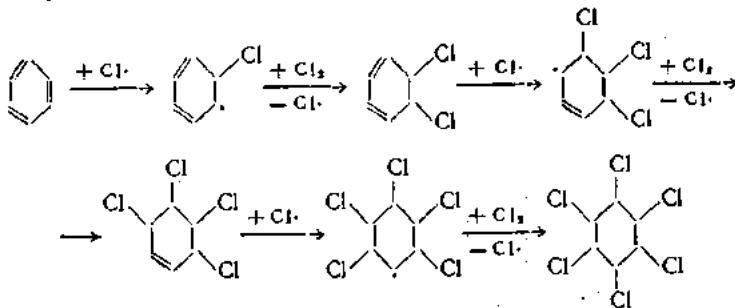
Chem. Ing., 1974, v. 61, № 8, p. 86; № 15, p. 115.
Hydrocarb. Process., 1971, v. 50, № 11, p. 145.

Гексахлорциклогексан

Гексахлорциклогексан (ГХЦГ), точнее его γ -изомер, является весьма эффективным инсектицидом и вырабатывается в больших количествах во многих странах, остальные формы малотоксичны или совсем нетоксичны по отношению к насекомым.

Гексахлорциклогексан может быть получен аддитивным хлорированием бензола в жидкой фазе при освещении или с инициатором, но на практике шире применяется фотохимический метод. Зарождение и обрыв цепи протекают обыч-

кими способами, а рост цепи происходит путем свободнорадикального присоединения, идущего с разрывом π-связей ароматического ядра:



Из всех стадий с наибольшим трудом протекает первая, так как она связана с разрушением стабильной ароматической системы.

В промышленном масштабе получение ГХЦГ проводят в жидкой фазе при УФ-облучении реакционной среды в стальных аппаратах колонного типа, по высоте которого помещаются кварцевые лампы, заключенные в защитные футляры из тугоплавкого стекла. Для защиты от коррозии и для предотвращения каталитического воздействия железа, способствующего реакциям замещения атомов водорода хлором, аппараты изнутри освинцовывают. Бензол и хлор вводят противотоком друг к другу. Реакция присоединения хлора протекает с выделением большого количества тепла (примерно 201 кДж/моль). Для теплосъема применяют холодную воду или холодильный рассол, циркулирующий в рубашке реакционного аппарата и в трубках, помещенных внутри него.

Вначале хлор растворяется в бензоле, а по истечении некоторого времени (обычно через 5–10 мин) под действием облучения начинается цепная реакция присоединения хлора. Растворению хлора в бензоле способствует более низкая температура, а химическому взаимодействию — повышенная температура и интенсивное облучение. Скорость фотохимической реакции пропорциональна корню квадратному из величины интенсивности облучения реакционной среды.

В верхнюю часть хлоратора (выше уровня жидкости) непрерывно подают азот, который разбавляет отходящие газы (хлор и пары бензола), благодаря чему подавляются побочные реакции в газовой фазе и предотвращается возможность взрывов и взогораний.

Технологическая схема фотохимического способа производства гексахлорциклогексана (технический продукт — гексахлоран), осуществленного в Советском Союзе, представлена на рис. 12.25. Бензол из емкости для хранения 1 подается в напорный бак 2, откуда он самотеком поступает в верхнюю часть хлоратора 4, а реакционный раствор вытекает из нижней его части по сливной трубе, установленной параллельно хлоратору. Хлор вводится в нижнюю часть хлоратора, но не ниже уровня первых пяти ламп (всего в хлораторе установлено до 15 ртутно-кварцевых ламп ПРК-7). В самой нижней части хлоратора (зоне дохлорирования) завершается реакция между растворенным, но непререагировавшим хлором и бензолом. Температура в нижней части хлоратора поддерживается не выше 50 °С и в верхней — не выше 30 °С. При 50 °С хлорирование реакционного раствора происходит без кристаллизации в нем гексахлорана до тех пор, пока содержание растворенного гексахлорана не достигнет 30%. Реакционный раствор, непрерывно вытекающий из хлоратора и состоящий из растворенных в бензоле гексахлорана (30%), хлористого водорода (до 1%) и остаточного хлора (до 1%), направляется через сборник 5 в отгонный аппарат 6 на упарку. Непререагировавший бензол отгоняют острым паром при 75–100 °С в кубе 9. Конденсат, представляющий собой в основном смесь бензола и воды, направляется в теплообменник-отстойник 11, в котором происходит разделение бензола и воды, благодаря разнице в плотности этих двух не смешивающихся друг с другом жидкостей.

Воду, выходящую из разделителя, перед сливом ее в канализацию очищают от растворенных и эмульгированных примесей. Полученный обратный бензол

направляется в сборник 12, из которого он вновь поступает на фотохлорирование непосредственно или в смеси со свежим бензолом.

По окончании процесса отгонки растворителя плав гексахлорана сливается в кристаллизаторы-фильтры 7 и 10, $\frac{1}{3}$ объема которых заполнена холодной водой. Кристаллизация плава в холодной воде происходит быстро; скорость кристаллизации зависит от соотношения количества плава и воды, от температуры воды и качества полученного гексахлорана. Образующиеся гранулы (диаметр 5—15 мм), содержащие до 5—6% воды, сушат воздухом при 50°C и затем измельчают.

Технический продукт (гексахлорланцин) содержит 92–97% ГХЦГ, небольшие количества изомерных гептаклорциклогексанов $C_6H_5Cl_7$ и октаклорциклогексанов $C_6H_4Cl_8$, 0,7% бензола и 0,5% влаги, а также ничтожные количества дихлорбензола, трихлорбензола и продуктов хлорирования примесей исходного бензола.

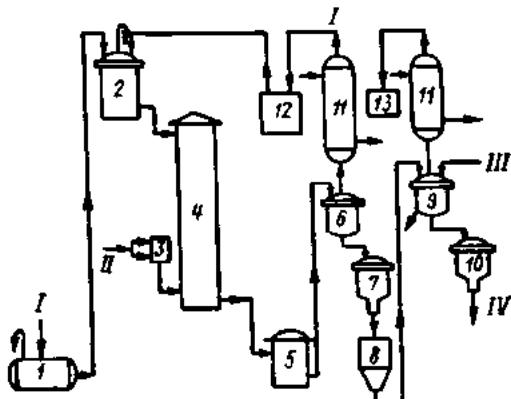


Рис. 12.25. Схема производства тексахлорциклогексана фотохимическим методом (СССР):

I — емкость для крашения бензола; *2* — напорный бак; *3* — фильтр для хлора; *4* — хлоратор; *5* — сборник раствора ГХЦ; *6* — куб для частичной отгонки бензола; *7*, *10* — кристаллизаторы; *8* — центрифуга; *9* — куб для отгонки бензола с водяным паром; *11* — теплообменник; *12* — сборник обратного бензола; *13* — сборник сырого бензола; *14* — бензоль; *15* — хлор; *16* — пар; *17* — гексахлорциклогексан.

В гексахлоране содержится всего 12—14% γ -изомера. Для обогащения гексахлорана γ -изомером используют метод дробной кристаллизации технического продукта или экстракции γ -изомера селективным растворителем, например низшими спиртами, дихлорэтаном и др. В небольших количествах выпускается и почти 100%-ный γ -изомер (линдан).

Получение технического ГХЦГ в промышленном масштабе осуществляется также хлорированием бензола в присутствии водных растворов щелочей или извести при 0 °С. Обычно в аппарат помещают бензол, лед, раствор щелочи и подают жидкий хлор. Во время реакции температура несколько повышается и иногда достигает 30 °С. Этот процесс труднее поддается регулированию, чем описанный выше. Получаемый таким способом технический продукт содержит до 18% γ -гексахлорциклогексана.

Безобразов Ю. Н., Молчанов А. В., Гар К. А. Гексахлоран, его свойства, получение и применение. М., Госхимиздат, 1958.

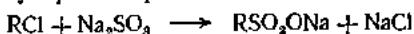
13. НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕХИМИИ

13.1. Синтез серусодержащих соединений

Среди выпускаемых промышленностью серусодержащих органических продуктов большая часть приходится на долю сульфопроизводных ароматических и алифатических углеводородов. Тиолы, сульфоксиды, серусодержащие гетероциклические соединения вырабатываются в значительно меньших количествах.

Сульфопроизводные алифатических и алкиларomaticских углеводородов используются главным образом для получения поверхностно-активных веществ (ПАВ) типа алкилсульфонатов, а также пластификаторов. Сульфокислоты ароматического ряда применяются кроме того для синтеза фенола, органических красителей, некоторых лекарственных препаратов (красный и белый стрептоцид, сульфидин), ингибиторов коррозии и т. д.

Одним из наиболее общих путей получения алифатических сульфокислот и их солей является замещение атомов хлора в хлорпроизводных при действии сульфита натрия:



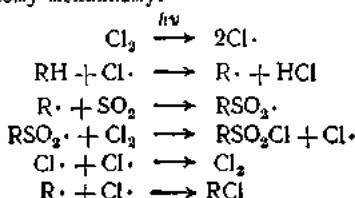
В промышленности алкилсульфопроизводные получают главным образом с помощью реакций сульфохлорирования и сульфокисления.

Сульфохлорирование

Замещение водорода в ряду алифатических соединений на сульфохлорную группу осуществляют преимущественно по способу Рида — одновременным воздействием на алифатические соединения двуокиси серы и хлора по суммарному уравнению:



Реакция проводится при УФ-облучении или в присутствии катализаторов при 20—25°C и протекает по цепному механизму:



Органическое сырье не должно содержать примесей, оказывающих ингибирующее действие. Чтобы предотвратить ингибирование реакции кислородом,

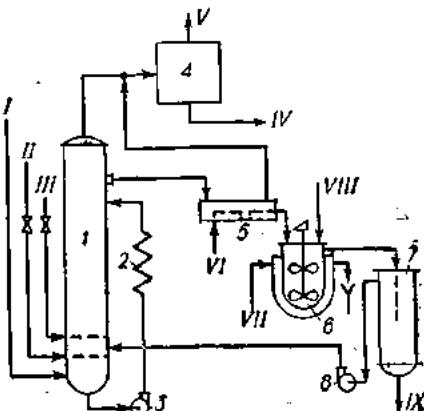


Рис. 13.1. Схема процесса сульфохлорирования в производстве алкилсульфонатов:

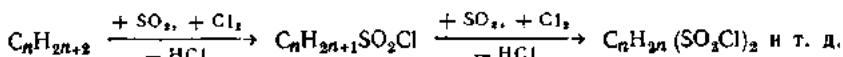
1 — сульфохлоратор; 2 — холодильник;
3, 8 — насосы; 4 — блок улавливания хлористого водорода и очистки отходящих газов; 5 — отдувочный аппарат; 6 — нейтрализатор; 7 — сепаратор;
I — парофлегма; II — двуокись серы; III — хлор; IV — соляная кислота; V — отходящие газы; VI — воздух; VII — вода; VIII — раствор едкого натра; IX — алкилсульфонаты.

при сульфохлорировании используют газ, полученный при испарении жидкого хлора. При сульфохлорировании обычно происходит и хлорирование углеводородной цепи. Этую побочную реакцию можно устранить, соблюдая оптимальные условия сульфохлорирования: УФ-облучение, ($\lambda = 300$ — 360 нм), температура 20 — 25 °C (начальная температура реакции 35 — 40 °C) и мольное соотношение хлора и сернистого ангидрида $1 : 1,3$.

В присутствии органических перекисных инициаторов (например, перекиси ацетона, обработанного кислородом скляндыра, перекисью трет-бутила и ацетил-циклогексилсульфонила) реакция сульфохлорирования протекает и в темноте.

Наиболее гладко и селективно происходит сульфохлорирование нормальных парафинов и циклопарафинов простого строения. В разветвленных парафиновых углеводородах и алкилированных циклопарафинах третичные атомы водорода не замещаются на сульфохлоридную группу и доля побочной реакции хлорирования значительно повышается.

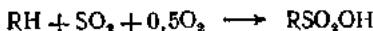
Сульфохлорирование принадлежит к типу последовательно-параллельных процессов. Образовавшийся вначале моносульфохлорид может подвергаться дальнейшему замещению, при котором получается дисульфохлорид:



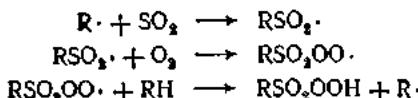
Вторая реакция протекает медленнее первой, так как сульфохлоридная группа снижает реакционную способность углеводорода. Максимальное содержание моносульфохлорида довольно велико и достигает 50% (мол.). Для избирательного получения моносульфохлорида ограничивают степень превращения, а не-проеагировавший углеводород отделяют от продуктов реакции и возвращают на сульфохлорирование. В промышленной практике реакцию чаще всего ведут до тех пор, пока содержание сульфохлоридов не достигнет 30% (масс.). При этом доля монозамещенных соединений составляет 94%, а дизамещенных — 6% (масс.). Схема сульфохлорирования парафина представлена на рис. 13.1.

Сульфоокисление

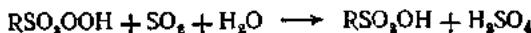
Реакция сульфоокисления является необратимой, сильно экзотермичной и протекает по следующему уравнению:



Под влиянием света или инициаторов цепных процессов реакция ускоряется так же, как и сульфохлорирование, что указывает на ее свободнорадикальный механизм:



При этом образуются промежуточные продукты — сульфоперекисный радикал и достаточно стабильная сульфогидроперекись, которая в присутствии воды (водно-световой метод) окисляет сернистый газ в серную кислоту:



Суммарное уравнение реакции в этом случае:



Другой метод сульфоокисления основан на использовании в реакции уксусного ангидрида. Он позволяет снизить расход сернистого ангидрида и исключить применение перекисных соединений для инициирования реакции. На первой стадии протекает реакция:



Образующаяся ацетилсульфоперекись при повышенной температуре инициирует радикально-цепной процесс сульфоокисления:

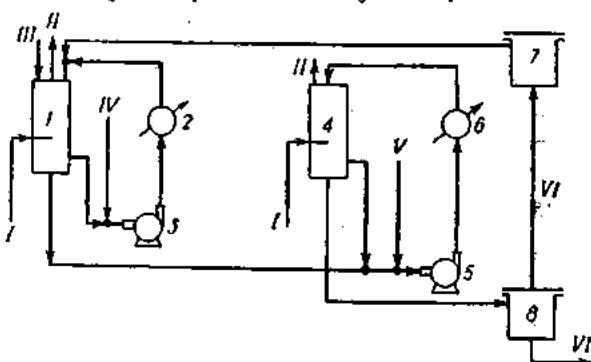
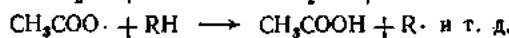
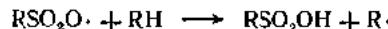
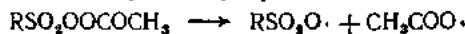


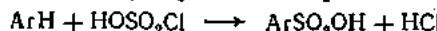
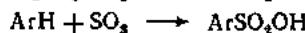
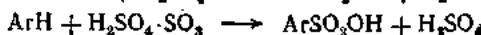
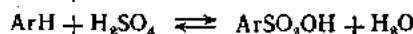
Рис. 13.2. Схема сульфоокисления парафиновых углеводородов в присутствии уксусного ангидрида:

I, 4 — колонны; 2, 6 — теплообменники; 3, 5 — насосы; 7 — аппарат для очистки обратного парафина; 8 — флюорентийский сосуд; III — смесь двуокиси серы и кислорода; IV — уксусный ангидрид; V — уксусная кислота (растворитель); VI — обратный парафин; VII — сульфоновая кислота.

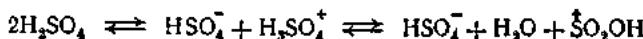
Схема процесса сульфоокисления по этому методу представлена на рис. 13.2. Методы получения алкилсульфонатов с помощью реакций сульфохлорирования и сульфоокисления распространены в промышленности примерно одинаково.

Сульфирование ароматических углеводородов

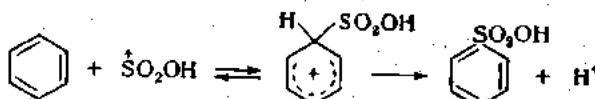
Сульфирование ароматических соединений концентрированной серной кислотой, олеумом, серным ангидридом, хлорсульфоновой кислотой проходит в соответствии со следующими реакциями:



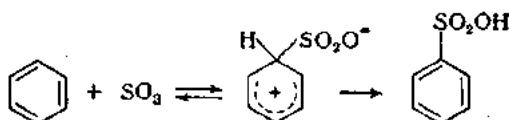
Процесс сульфирования серной кислотой обратим. По механизму — это реакция электрофильного замещения. Считают, что активной частицей в реакции является ион $\text{SO}_3^{\cdot}\text{OH}$, который образуется из серной кислоты по схеме:



Сульфокислота из ароматического углеводорода и иона $\text{SO}_3^{\cdot}\text{OH}$ получается через стадию образования промежуточного σ -комплекса:



Реакцию сульфирования серным ангидридом можно отразить следующей схемой:



Свободный серный ангидрид является наиболее активным из сульфирующих агентов, а его комплексы с некоторыми органическими веществами (пиридином, диксаном, диметилформамидом) оказывают более мягкое сульфирующее действие.

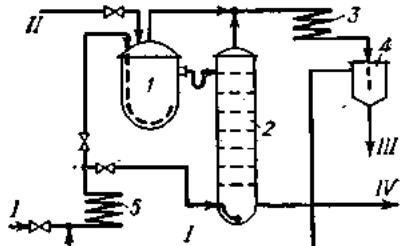
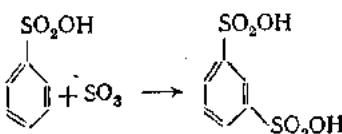


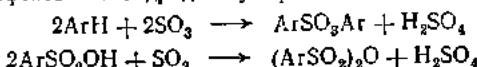
Рис. 13.3. Схема сульфирования бензола «в парах»:

1, 2 — реакторы; 3 — холодильник-конденсатор; 4 — сепаратор; 5 — испаритель-перегреватель;
I — бензол; II — серная кислота; III — вода; IV — сульфомасса.

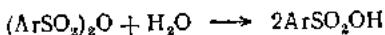
Введение сульфогруппы в ароматическое ядро сильно снижает его реакционную способность, а дальнейшее сульфирование удается осуществлять лишь в более жестких условиях или с применением активных сульфирующих агентов. Вторая сульфогруппа ориентируется в мета-положение:



При сульфировании активными агентами происходят побочные процессы образования сульфонов и ангидридов сульфокислот:



При нагревании с водой или серной кислотой ангидриды превращаются в сульфокислоты:

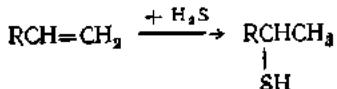
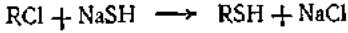


Сульфирование алкилароматических углеводородов с незначительной длиной боковой цепи протекает легче, чем сульфирование бензола, причем сульфогруппа ориентируется преимущественно в орто- и пара-положение к заместителю.

Промышленные процессы сульфирования могут быть оформлены в виде схем периодического и непрерывного действия. Второй, более прогрессивный метод значительное распространение получил для летучих ароматических углеводородов под названием «сульфирование в парах». Схема процесса сульфирования бензола в парах приведена на рис. 13.3.

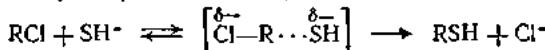
Получение меркаптанов

Меркаптаны получают двумя основными методами: обменной реакцией галогеналкилов с гидросульфидом натрия и присоединением сероводорода к олефинам:

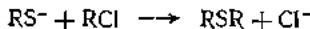
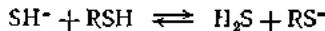


Основным потребителем этих соединений является производство ядохимикатов. В незначительных количествах меркаптаны используются как ингибиторы радикальных процессов, а также добавляются в природный газ для быстрого обнаружения утечки.

Реакция галогеналкилов с гидросульфидом натрия принадлежит к реакциям бимолекулярного нуклеофильного замещения:

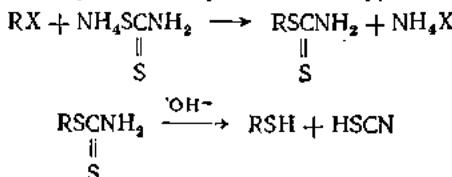


Наряду с меркаптанами в качестве главного побочного продукта получаются диалкилсульфилы:

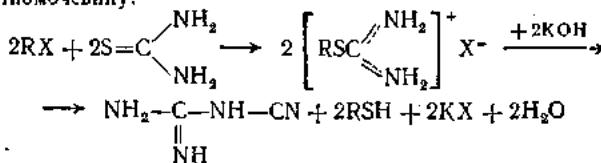


Для ослабления побочного процесса обычно применяют почти двухкратный избыток гидросульфида натрия по отношению к хлорпроизводному и реакцию проводят в токе сероводорода, в среде метилового или этилового спирта или в водно-спиртовых растворах, в которых растворимы оба реагента, при 60—160°С, под давлением 0,5 МПа.

Образование С—S-связи в результате обмена галогена во многих случаях может происходить при взаимодействии галогеналкилов или галогенариллов с производными тиоугольной кислоты, тиомочевиной и тиокарбаматами. В алифатическом ряду меркаптаны с успехом получаются по дитиогуарановому методу Браунса



или через тюмочевиду;

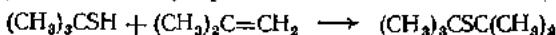


Последние методы имеют в большей степени препаративное значение.

Реакция получения меркаптанов через олефины сходна с процессом прямой гидратации олефинов. Процесс осуществляют в присутствии катализаторов (протонных кислот, алюмосиликата, окиси алюминия и др.) или по радикально-цепному механизму. Присоединение проходит в соответствии с правилом Марковникова:



Меркаптаны в свою очередь способны присоединяться по двойной связи олефина с образованием дисульфида:



Для подавления этой реакции синтез меркаптанов проводят при мольном соотношении сероводорода и олефина примерно равном 1,5 : 1. Радикально-цепное присоединение сероводорода к олефинам протекает в жидкой фазе при обычной или пониженной температуре и УФ-облучении. При этом сероводород присоединяется не по правилу Марковникова, что типично для свободнорадикальных процессов. Так, из пропилена с хорошим выходом образуется пропилмеркаптан и дипропилсульфид:



13.2. Синтез нитросоединений

Нитрование ароматических углеводородов

Нитросоединения используются как взрывчатые вещества, промежуточные продукты для получения аминов (анилина из нитробензола, толуидинов из изомерных нитротолуолов и т. д.), нитро- и аминоспиртов, являются сырьем для получения некоторых инсектицидов.

Нитрование ароматических соединений является необратимой и экзотермической реакцией (151 кДж на одну нитрогруппу).

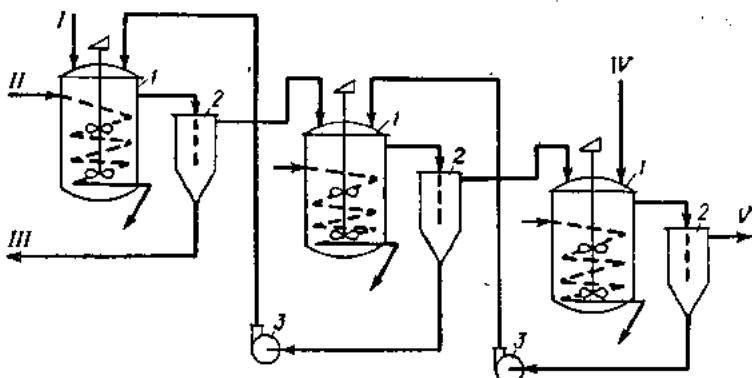
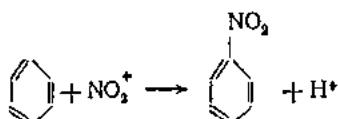
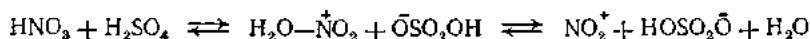


Рис. 13.4. Схема нитрования ароматических соединений нитрующей смесью:

1 — нитраторы; 2 — сепараторы; 3 — насосы; I — ароматический углеводород; II — вода; III — отработанная смесь кислот; IV — нитрующая смесь; V — продукт реакции.

Процесс осуществляется главным образом нитрующими смесями, состоящими из азотной и серной кислот. Серная кислота выступает в роли катализатора, водоотнимающего средства, а также препятствует протеканию окислительных процессов. Использование нитрующих смесей имеет еще то преимущество, что они в меньшей степени корродируют аппаратуру, чем свободная азотная кислота.

Взаимодействие кислот в нитрующей смеси приводит к образованию иона нитрония NO_2^+ , который реагирует с ароматическим ядром:



Вторая нитрогруппа вводится в ароматическое кольцо в более жестких условиях только в мета-положение к первой. Наличие в ядре электронодонорных

заместителей облегчает нитрование и позволяет в обычных условиях получать полинитросоединения. Примером такой реакции служит нитрование толуола.

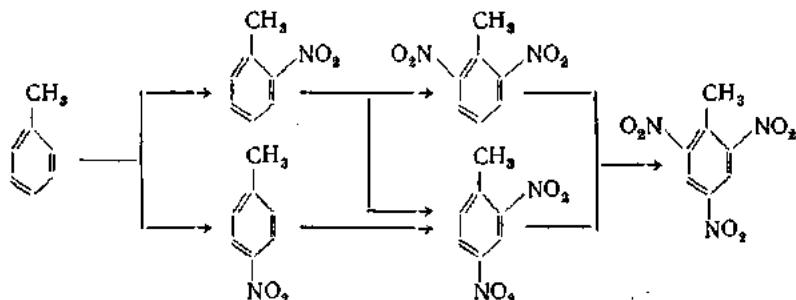


Схема процесса нитрования ароматических углеводородов нитрующей смесью приведена на рис. 13.4.

Скорость реакции нитрования существенно зависит от объекта нитрования и состава нитрующей смеси. Так при нитровании нитробензола снижение концентрации серной кислоты в нитрующей смеси с 90% до 80% (масс.) приводит к уменьшению скорости реакции в 10⁸ раз.

В качестве нитрующего агента могут применяться разбавленная азотная кислота, а также растворы азотной кислоты в уксусной кислоте и ее ангидриде, однако эти методы нитрования менее распространены.

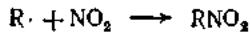
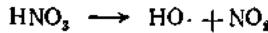
Процессы нитрования относятся к числу взрывоопасных и требуют тщательного контроля за температурой.

Нитрование алифатических углеводородов

Алифатические нитросоединения имеют важное практическое значение в качестве растворителей высокомолекулярных соединений, в частности эфиров цеплюлозы и виниловых полимеров, и как промежуточные продукты при синтезе ряда взрывчатых веществ, инсектицидов и фунгицидов, карбоновых кислот и гидроксиламина, метилметакрилата и т. д. Полинитропарафины используются в качестве окислителей в ракетном топливе и как добавки, снижающие температуру самовоспламенения дизельных топлив. Ряд нитроолефинов используются для производства высокомолекулярных соединений.

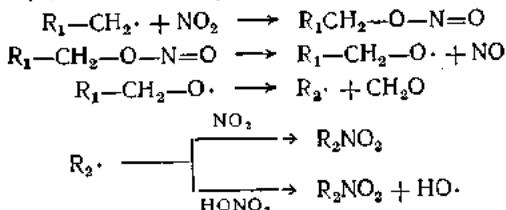
В качестве нитрующих агентов в промышленности используется 40—75%-ная азотная кислота и четырехокись азота. В процессе нитрования парафинов нитрогруппа замещает водородные атомы, связанные с атомами углерода, реакционная способность которых снижается в последовательности: третичный > > вторичный > первичный. С повышением температуры различия в реакционной способности несколько нивелируются и образуются смеси изомеров.

Газофазное нитрование парафинов при 350—500 °C протекает по радикальному цепному механизму, осложненному реакциями деструкции и окисления углеводородов:



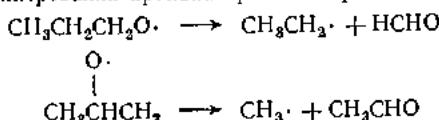
Таким образом, в последней реакции регенерируется радикал гидроксила, который продолжает цепь.

Распад исходного углеводорода RH и образование нитропроизводного с меньшим числом углеродных атомов протекает по схеме:

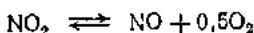


Метан нитруется труднее всех своих гомологов. На практике нитрометан получается при нитровании пропана.

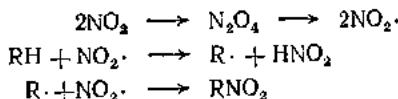
В результате распада оксиналильного радикала образуются альдегиды и кетоны. Так, при нитровании пропана протекают реакции:



Одновременно образуются спирты, ацетон и т. д. Альдегиды, кетоны, спирты окисляются кислородом до кислот, двуокиси углерода, воды, и т. д. Кислород может образоваться при распаде азотной кислоты или двуокиси азота:



При нитровании парафинов четырехокисью азота механизм реакции не является цепным, поскольку образующиеся радикалы не регенерируются:



Наиболее важный процесс нитрования — получение широко применяемых в промышленности нитропарафинов C_1-C_3 . При нитровании необходим избыток пропана для предотвращения взрыва, более полного использования азотной кислоты, во избежание глубокого окисления углеводорода, а также для поддержания равномерной температуры во всем объеме реактора. Процесс проводится при $430-450^{\circ}\text{C}$, давлении 0,7 МПа, мольном соотношении углеводорода и кислоты, равном 5 : 1, и времени контакта 0,5—2 с. В этих условиях образуется смесь следующего состава: 25% нитрометана, 10% нитроэтана, 25% 1-нитропропана и 40% (масс.) 2-нитропропана. Суммарный выход нитропарафинов составляет 30—35% и 40—45% в расчете на превращенные пропан и кислоту соответственно. С изменением температуры и соотношения пропан/кислота состав продуктов реакции изменяется в широких пределах (рис. 13.5).

Нитрование — процесс экзотермический. Чтобы избежать местных перегревов, приводящих к побочным реакциям, температура в реакторе поддерживается с точностью $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Нитрование проводится в трубчатом реакторе с расплавом солей или в колонном аппарате, по высоте которого расположены форсунки для впрыскивания азотной кислоты в углеводородный поток. Внутреннюю поверхность реакторов покрывают керамикой, плавленным кварцем или другими защитными материалами, поскольку трубы из нержавеющей стали стареют, что приводит к снижению степени превращения кислоты. Кроме того, окиси металлов катализируют нежелательные реакции окисления углеводородов и нитропарафинов.

В трубчатых реакторах пары азотной кислоты и испаренный барботируют через расплав соли. Нитрование протекает в пузырьках газа, что обеспечивает хороший температурный контроль процесса. Однако пуск и останов подобных систем представляет большие трудности.

Преимуществом колонных реакторов с разбрзгивателями азотной кислоты является то, что затраты на испарение и разложение кислоты компенсируются теплотой реакции. Такая конструкция надежно обеспечивает поддержание избытка углеводорода по отношению к кислоте во всем реакционном объеме.

Технологическая схема промышленного процесса газофазного нитрования пропана представлена на рис. 13.6. Азотная кислота впрыскивается насосом через форсунки в поток паров пропана, пропускаемый через нитратор 3. На выходе из реактора поток газов, пройдя холодильник 7 и конденсатор 8, направляют в нижнюю часть абсорбера 9, орошающего раствором солянокислого гидроксилиамина для связывания альдегидов и кетонов. Из верхней части абсорбера газовая смесь [около 85% C_3H_8 и 10% (об.) NO] поступает в блок регенерации 10.

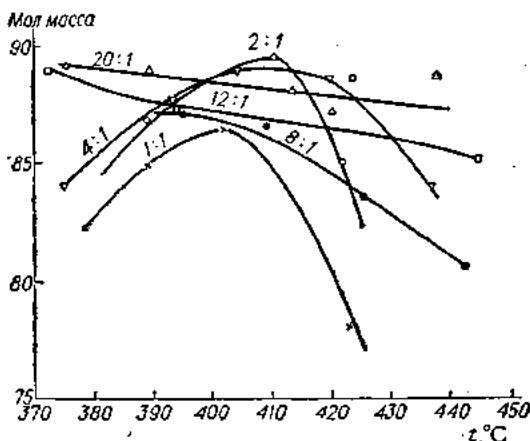


Рис. 13.5. Зависимость молекулярной массы нитропарафинов, образующихся при нитровании пропана, от температуры при различных мольных соотношениях пропана и кислоты.

для отделения окиси азота от пропана и побочных газообразных продуктов (N_2 , CO , CO_2). В системе регенерации пропан выделяют из смеси компримированием и охлаждением либо абсорбцией керосином, в котором нерастворимы другие компоненты смеси газов. В аппарате 11 окись азота окисляется воздухом в двуокись, абсорбируемую водой или слабой азотной кислотой. Полученная азотная кислота и регенерированный пропан возвращаются в нитратор 3.

Из нижней части абсорбера 9 жидкие продукты реакции направляют в отпарную колонну 13, где нитропарафины вместе с альдегидами и кетонами, образовавшимися при гидролизе оксимов, отгоняют от абсорбента, который возвращают в цикл. Пары из колонны 13 конденсируются и в декантаторе 15 разделяются на два слоя. Нижний водный слой возвращается на верхнюю тарелку колонны 13, а органический слой поступает в отпарную колонну 14, с верха которой отгоняют легколетучие альдегиды и кетоны. Смесь нитропарафинов из куба колонны 14 промывают водой в аппаратах 16 и 17, а затем подают в колонну 18, в которой отгоняется вода. В системе вакуумных ректификационных колонн 19—22 последовательно выделяют нитрометан, нитроэтан, 2-нитропропан и 1-нитропропан.

При использовании двуокиси азота в качестве нитрующего агента (испытывалась опытная установка процесса) нитрование пропана проводилось при 300 °C и давлении 1 МПа. Выход нитропарафинов на превращенный пропан составил 75—80%, а на двуокись азота — около 90%. Установлено, что добавка кислорода к двуокиси азота ускоряет реакцию нитрования и увеличивает выход.

Процесс жидкофазного нитрования высших парафинов C_{10} — C_{20} проводится в барботажных аппаратах. В зависимости от структуры исходного углеводорода температура процесса варьируется в пределах 160—180 °С. Азотная кислота испаряется за счет теплоты реакции в эмалиевых, погруженных в реакционную массу, а затем, пройдя распределительное устройство, пропускается с большой скоростью через слой углеводорода под давлением, при котором углеводород находится в жидкой фазе. Процесс легко поддается контролю.

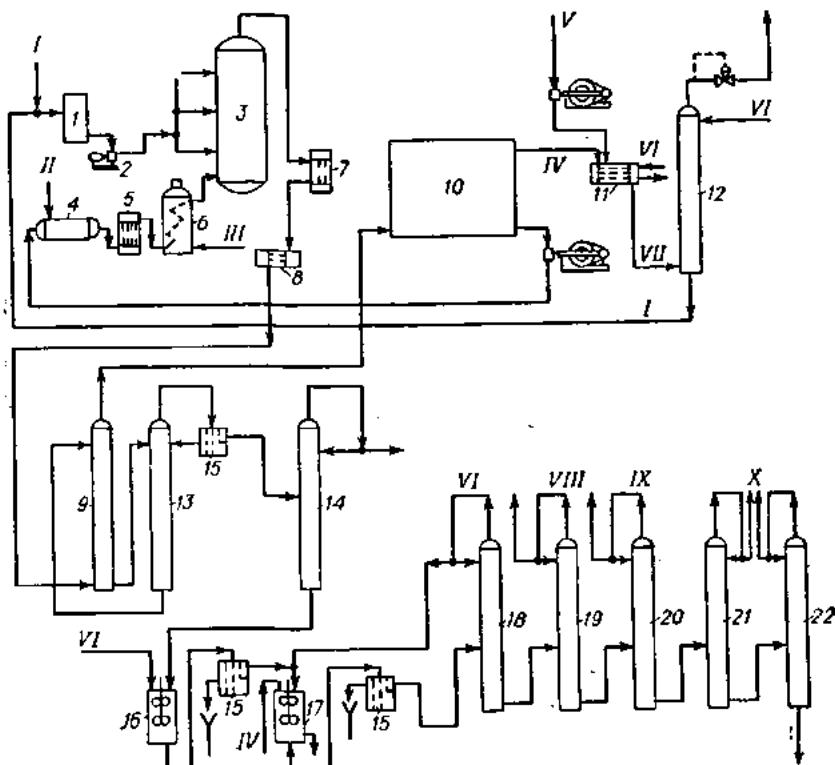


Рис. 13.6. Схема газофазного нитрования пропана:

1, 4 — емкости; 2 — насос; 3 — интратор; 5 — испаритель; 6 — подогреватель; 7 — холодильник; 8 — конденсатор; 9, 12 — абсорберы; 10 — блок разделения газообразных продуктов; 11 — реактор окисления; 13, 14 — отпарные колонны; 15 — декантиаторы; 16, 17 — промывные аппараты; 18—22 — ректификационные колонны; I — азотная кислота; II — пропан; III — пар; IV — окись азота; V — воздух; VI — вода; VII — двуокись азота; VIII — витроплан; IX — интраплан; X — нитроплан.

Расход азотной кислоты в жидкокристаллическом процессе больше, чем при газофазном нитровании, поскольку в этих условиях при ее разложении образуется азот, а не двуокись азота. При жидкокристаллическом нитровании не образуются нитропарафины с меньшим числом углеродных атомов, чем исходный углеводород, однако в продуктах реакции содержится значительное количество полинитропарафинов. Азотная кислота и углеводороды взаимно нерастворимы, в то время как образующийся нитропарафин растворим в кислоте и легко подвергается дальнейшему нитрованию. Вторая нитрогруппа замещает водородный атом у того же атома углерода, у которого уже находится нитрогруппа, либо у атомов углерода, удаленных от нитрогруппы. Замещения у α -углеродного атома не происходит.

При нитровании додекана 99% - или 65% -ной азотной кислотой выход нитро-парафинов на превращенную кислоту достигает 65%. Около 20—25% кислоты разлагается на окислы азота, которые могут быть регенерированы и использованы вновь. В составе продуктов реакции содержится 38—40% (масс.) мононитрододекана, 13—15% полинитрододеканов и всего 2% продуктов окисления. Нитрование протекает достаточно быстро и заканчивается через 2—3 ч после подачи 1 моль азотной кислоты на 1 моль углеводорода.

Для получения 2,2-дinitропропана, используемого как присадка к дизельному топливу для повышения истинового числа, 2-нитропропан нитруется в жидкой фазе парами азотной кислоты при 204—232 °С и давлении 6—7 МПа. Выход 2,2-дinitропропана на превращенную кислоту составляет 50%.

Разработаны эффективные методы жидкофазного нитрования парафинов C_6-C_{10} четырехокисью азота, которая, в отличие от азотной кислоты, растворима в углеводородах.

13.3. Диспропорционирование непредельных соединений

Открытая Бэнгсом и Бэйли реакция диспропорционирования непредельных соединений, в общем виде протекает по следующей схеме:



Эта реакция равновесна, причем высшие и низшие гомологи олефинов обычно образуются в равных мольных количествах, а степень превращения определяется термодинамическим равновесием.

Реакция диспропорционирования дает возможность синтезировать олефины разнообразного строения. При этом олефины, не имеющие в настоящее время технического применения, могут быть использованы для получения важных с промышленной точки зрения непредельных соединений.

Одной из разновидностей процесса диспропорционирования является этиенолиз — диспропорционирование олефина с внутренним положением двойной связи с этиленом. Избыточный этилен позволяет смешать равновесие с полным исчерпыванием исходного олефина, приводит к образованию продукта с меньшим молекулярным весом, но с двойной связью в положении 1.

Особо следует отметить, что реакция диспропорционирования применима и к циклическим олефинам, что позволяет получать этим методом макроциклы, а в случае применения этиенолиза — дисперсные линейные структуры с положением двойных связей у концевых углеродных атомов.

Обычно процесс осуществляется либо в газовой, либо в жидкой фазах, причем в первом случае применяются гетерогенные катализаторы, а во втором — гомогенные.

Первым промышленным производством с применением реакции диспропорционирования была построена в США в 1966 г. установка для получения этилена и бутенов из пропилена. Процесс осуществлен в газовой фазе. Конечные продукты характеризуются высоким качеством. Схема процесса диспропорционирования пропилена представлена на рис. 13.7.

Диспропорционирование протекает в присутствии катализаторов. Наибольшее признание получили окиси молибдена, вольфрама, рения, нанесенные на окись алюминия или силикагель. В качестве промоторов используются окись кобальта, окись хрома. Промышленные катализаторы обычно содержат 2—4% (масс.) окиси кобальта и 10—15% окиси молибдена. Особенно хорошо зарекомендовали себя катализаторы на основе окиси рения, содержание которой достигает 1—20%. Они прекрасно работают при 20—100 °С как при атмосферном, так и при повышенном давлении, эффективны в процессе этиенолиза. Для диспропорционирования высших олефинов рекомендованы в качестве катализаторов карбонилии молибдена, вольфрама, рения на окиси алюминия.

Другие элементы значительно менее активны или вообще не проявляют активность в рассматриваемой реакции.

Зависимость скорости реакции диспропорционирования для олефинов от температурыносит экстремальный характер; процесс часто ведут под давлением, хотя для высших олефинов это приводит к более быстрому закоксовыванию.

катализатора. Оптимальное время контакта обычно лежит в интервале 0,1—60 с. Часто в процессе гетерогенного диспропорционирования протекают побочные реакции крекинга, изомеризации и т. д. Для их подавления катализаторы обрабатывают щелочью или углекислым патрисом, иногда гидроокисями щелочноzemельных металлов. Ядами для катализаторов являются вода, сероводород, кислород и т. д.

Первые работы по диспропорционированию олефинов в жидкой фазе на гомогенной катализитической системе опубликованы Кальдероном с сотрудниками. Было установлено, что катализитическая система $WCl_6 + C_4H_9AlCl_2 + C_2H_5OH$ оказалась очень эффективной, хотя каждый из компонентов не проявляет способности к диспропорционированию олефинов. Далее были найдены системы $WC_6 + C_4H_9Li$; $L_xC_2(NO)_2M$, где M — Mo, W; L — Ph_3P , C_5H_5N , $PhPO$. Отмечается, что активность систем на основе нитрозильных комплексов ниже, чем при использовании систем на основе WCl_6 .

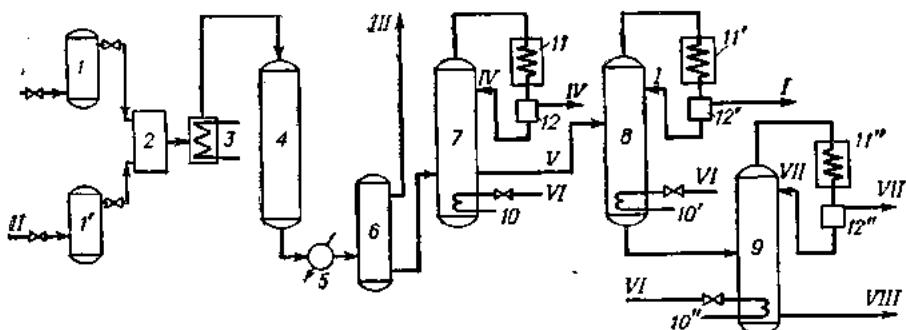


Рис. 13.7. Схема диспропорционирования пропилена в газовой фазе:

1, 1' — осушители; 2 — испаритель; 3 — подогреватель; 4 — реактор диспропорционирования пропилена; 5 — конденсатор; 6 — разделитель-сепаратор; 7, 8, 9 — ректификационные колонны под давлением; 10, 10', 10'' — кипятильники; 11, 11', 11'' — конденсаторы; 12, 12', 12'' — смесители флегмы;
I — пропилен; II — водород; III — на циркуляцию водород и олефина; IV — этилен;
V — пропилен и бутилен; VI — пар; VII — товарный бутылсон; VIII — олефины выше C_4 .

В целом катализитические системы указанного типа работают более селективно и эффективно, чем гетерогенные катализаторы.

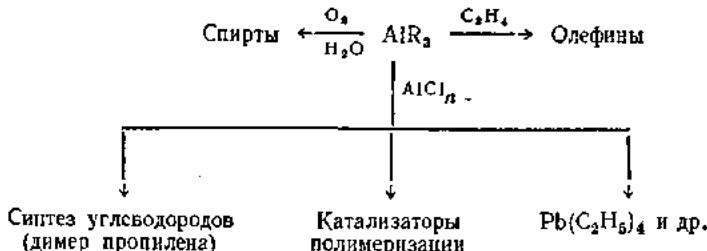
На основе этой разновидности реакций диспропорционирования был создан промышленный процесс диспропорционирования циклопентенов. Конечный продукт имеет свойства натурального каучука, а по ряду характеристик более целен.

В настоящее время можно считать, что диспропорционирование олефинов протекает через промежуточное соединение — квазициклобутан. W^{VI} восстанавливается до W^{IV} , а это приводит к координации двух молекул олефина, образуется пирамида с основанием из псевдоциклического цикла с W^{IV} в вершине. При распаде этого комплекса получаются конечные продукты. Изложенный механизм удовлетворительно подтверждается с помощью меченых атомов ^{14}C и D_2 (метки в исходном олефине). Представления о таком механизме используются как в процессах с гетерогенными, так и с гомогенными катализаторами.

13.4. Синтезы на основе металлогорганических соединений

В настоящее время в промышленном или опытно-промышленном масштабе производится около 20 алюминийорганических соединений: $Al(C_2H_5)_3$; $AlCl(C_2H_5)_3$; $AlCl_2C_2H_5$; $AlH(C_2H_5)_3$; $AlF(C_2H_5)_3$; аналоги с Br, I и разнообразными аллилами. Наибольшее значение имеют $Al(C_2H_5)_3$ и Al (*изо*- $C_4H_9)_3$.

Методы синтеза указанных соединений разнообразны, наиболее важным является реакция: $\text{Al} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{AlR}_3$. Процесс проводится с алюминием высокой степени дисперсности. Наиболее важные направления использования указанных производных алюминия можно представить следующей схемой:



Наибольшее значение приобрели катализитические системы стереоспецифической полимеризации (тип Циглера—Натта). Алюминийорганические соединения и, в частности, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, применяются в процессе получения спиртов.

Упрощенная схема синтеза спиртов на основе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (процесс «Альфоль») представлена на рис. 13.8. При синтезе триэтилалюминия используется мелкодисперсный алюминий, содержание кислорода строго лимитируется. В блоке синтеза триалкилалюминия должна поддерживаться температура не выше 129 °C, так как повышение температуры приводит к существенному увеличению выхода олефинов. Темпераия реакции отнимается кипящим углеводородом (или изопентаном), который охлаждается водой.

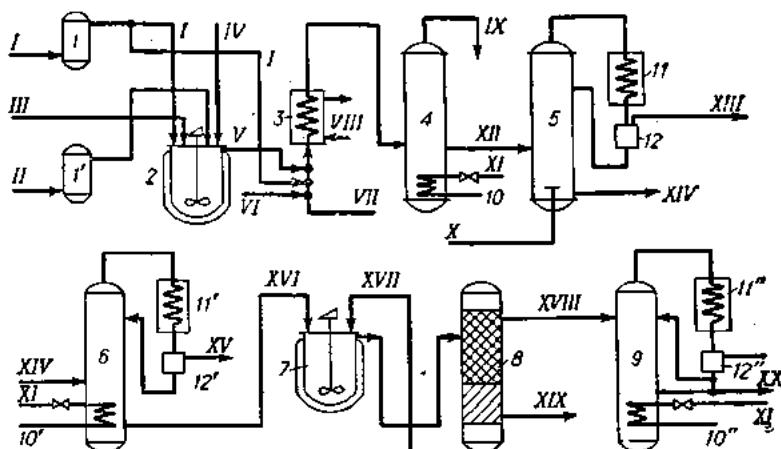


Рис. 13.8. Схема синтеза высших спиртов (процесс «Альфоль»):

I, I' — осушители; 2 — реактор автоклавного типа с мешалкой; 3 — реактор синтеза змеевикового типа; 4 — колонна отделения легких продуктов; 5 — окислительная колонна барботажного типа; 6, 9 — ректификационные блоки; 7 — гидролизер алкоголятов алюминия; 8 — отстойник-разделитель; 10, 10', 10'' — кипятильники; II, II', II'' — конденсаторы; 12, 12', 12'' — емкости флегмы; XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX, XX — товарные спирты.

I — этилен; II — водород; III — алюминиевая пудра; IV — активатор алюминия; V — триэтилалюминий; VI — катализатор; VII — растворитель; VIII — хладагент; IX — легкие продукты; X — воздух; XI — пар; XII — триалкилалюминий в растворителе; XIII — на очистку и сброс; XIV — триоксиалкилалюминий, растворитель и примеси; XV — растворитель и побочные продукты; XVI — триоксиалкилалюминий; XVII — 98%-ная серная кислота; XVIII — спирты и примеси; XIX — квасцы; XX — товарные спирты.

Окисление проводится тщательно осушенным воздухом (точка росы —73 °С), гидролиз — 98%-ной серной кислотой, водой или основаниями. Сульфат алюминия выпускается как товарный продукт. После удаления остаточной серной кислоты щелочью и горячей водной промывки спирты подвергаются разделению либо на индивидуальные продукты, либо на определенные узкие фракции. Спирты находят применение для синтеза пластификаторов, моющих средств и т. д. Получаемые на основе этих спиртов дeterгенты при попадании в водоем количественно разлагаются. Известны модификации процесса, где для синтеза AlR_3 используются α -олефины.

Этот процесс получил достаточно широкое распространение в США, Канаде, ФРГ, Японии. Такое производство строится и в СССР.

Литература

1. Лебедев Н. Н. Химия и технология органического и нефтехимического синтеза. М., «Химия», 1975. 733 с.
2. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М., Госхимиздат, 1950. 840 с.
3. Джильберт Е. Е. Сульфирование органических соединений. Пер. с англ. М., «Химия», 1969. 414 с.
4. Азингер Ф. Химия и технология парафиновых углеводородов. Пер. с немецк. Гостоптехиздат, М., 1959. 622 с.
5. Паушкин Я. М., Адельсон С. В., Вишнякова Т. П. Технология нефтехимического синтеза. Ч. II. М., «Химия», 1975. 350 с.
6. Паушкин Я. М. Нефтехимический синтез в промышленности. М., «Наука», 1966. 400 с.
7. Хайдекель М. Л., Шевалдова А. Д., Калечиц И. В. Каталитическое диспропорционирование углеводородов. М., 1970.

14. КИНЕТИКА ОСНОВНЫХ РЕАКЦИЙ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Данные раздела составлены на основании статей, опубликованных в отечественных периодических изданиях («Журнал прикладной химии», «Журнал общей химии», «Журнал физической химии», «Кинетика и катализ», «Нефтехимия и нефтепереработка» и др.) и сборниках по вопросам кинетики и катализа, а также работ, выполненных во ВНИИНЕФТЕХИМе (Ленинград). В раздел включены данные, имеющие определенную полноту кинетической информации и касающиеся реакций, которые представляют практический и теоретический интерес для работников нефтехимии.

Уравнения реакций приведены во второй графе таблицы. В третью графу помещены сведения о составе (в массовых единицах) и фазовом состоянии катализатора. Давление P , при котором изучалась кинетика процесса, указано в четвертой графе. Интервалы температур и уравнения кинетики, для которых спрavedливы представленные в таблице значения натурального логарифма предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса $\ln k_0$ и энергии активации E , даны, соответственно, в пятой и шестой графах. В седьмой графе приведены единицы измерения констант скорости реакции k либо (при отсутствии величины $\ln k_0$ для данной реакции) значения k при определенной температуре T (в исследованном интервале).

Константу скорости любой реакции можно рассчитать по уравнению

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

подставив в него численные значения $\ln k_0$ (восьмая графа таблицы), E (девятая графа) и T (пятая графа). Величина R — универсальная газовая постоянная.

Например, требуется определить значение константы скорости реакции гидроформилирования пропилена в n -масляный альдегид (реакция 146) при $T = 388$ К и $P = 300 \cdot 10^6$ Па для концентрации катализатора $\text{HCo}(\text{CO})_4$, равной 0,1% (масс.). Имеем:

$$\ln k = 15,3 - \frac{75,5 \cdot 10^3}{1,9872 \cdot 4,19 \cdot 388} = -8,07$$

$$k = 0,000313 \text{ c}^{-1}$$

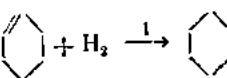
В таблице используются также следующие условные обозначения: b — адсорбционный коэффициент; C — концентрация; K_p — константа равновесия реакции; p — парциальное давление; Q — теплота адсорбции; r — скорость реакции; S — удельная поверхность катализатора; $S_{\text{общ}}$ — общая удельная поверхность катализатора; x — степень превращения. Другие обозначения объяснены в десятой графе таблицы. Верхние числовые индексы при r , k и b — температуры, при которых были определены указанные величины.

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-4}$, Па	T, K
14.1. Реакции				
1	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Никель пористый	1	450—500
2	$\text{CH}_3\text{CCCH}_3 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Никель Ренея	1	323—363
3	$\begin{aligned} \text{CH}_2=\text{CHCHO} + \text{H}_2 &\xrightarrow{1} \\ &\longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} \end{aligned}$ $\begin{aligned} \text{CH}_2=\text{CHCHO} + \text{H}_2 &\xrightarrow{2} \\ &\longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH} \end{aligned}$ $\begin{aligned} \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH} &\xrightarrow{3} \\ &\longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHCHO} + \text{H}_2 \end{aligned}$ $\begin{aligned} \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH} &\xrightarrow{4} \\ &\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} \end{aligned}$ $\begin{aligned} \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}_2 &\xrightarrow{5} \\ &\longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \end{aligned}$	$\text{Cu} - 17\%$, $\text{Cd} - 28\%$, $\text{Al} - 55\%$	1—6	513—558
4	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2 \xrightleftharpoons[2]{\quad} \text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	1	493—613

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	$E,$ кДж/моль	Примечания
Гидрирования				
$r = k C_{CO_2}$	$k^{473} = 7,0 \text{ с}^{-1}$	—	58,2	Диаметр зерна катализатора 0,5 мм
$r = \frac{k b_{au} p_{au}}{1 + b_{au} p_{au} + b_{cn} p_{cn}}$	$k, \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	-1,66	37,0	$p_{au} = (0,003 \div 0,125) \cdot 10^6 \text{ Па}$ $p_{H_2} = (0,14 \div 0,9) \cdot 10^5 \text{ Па}$ $b_{au}^{343} = 23,7 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ $b_{H_2}^{343} = 76 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ $b_{cn}^{343} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ Индексы: «а» — ацетон; «сп» — спирт
$r_1 = k_1 p_{H_2}$	$k_1, \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$	11,62	124,0	$b_1^{513} = 29,84 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ $b_2^{513} = 25,26 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$
$r_2 = k_2 p_{H_2}$	$k_2, \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$	7,45	102,0	$b_1^{533} = 26,54 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ $b_2^{533} = 26,18 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$
$r_3 = \frac{k_3 b_1 p_{C_3H_6OH}}{1 + b_1 p_{C_3H_6OH}}$	$k_3, \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$	9,75	105,0	$b_1^{553} = 11,83 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ $b_2^{553} = 7,48 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$
$r_4 = \frac{k_4 b_2 p_{C_3H_6OH}}{1 + b_2 p_{C_3H_6OH}}$	$k_4, \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$	8,17	101,0	
$r_5 = k_5 p_{H_2}$	$k_5, \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$	4,2	87,0	
$r_1 = k_1 C_{C_4H_8}^{0,5} C_{H_2}$	$k_1, \frac{\text{см}^{1,5}}{\text{моль}^{0,5} \cdot \text{с}}$	10,94	41,9	
$r_2 = \frac{k_2 C_{C_4H_{10}}}{C_{C_4H_8}^{0,5}}$	$k_2, \frac{\text{моль}}{\text{см} \cdot \text{с}}$	22,63	168,0	

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-4}$, Па	T , К
5	$\text{C}_3\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}_2 \xrightarrow{1} \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO} + \text{H}_2 \xrightarrow{2} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	Ni—Ti—Al (скелетный)	1—50	303—333
6	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH} + \text{H}_2 \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$	Pd — 1%, Pb — 0,6% на пемзе	1	416—511
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \text{---} \text{O} \\ \\ \text{CO} \end{array} + 3\text{H}_2 \xrightarrow{1} \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \text{---} \text{O} \\ \\ \text{CO} \end{array} + 2\text{H}_2 \xrightarrow{2} \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{COOH}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \text{---} \text{O} \\ \\ \text{CO} \end{array} + \text{H}_2 \xrightarrow{3} \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \text{---} \text{O} \\ \\ \text{CO} \end{array} \xrightarrow{4} \text{побочные продукты} + \text{CO}_2$	Cu—Cr	300	473—513

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	$E,$ кДж/моль	Примечание:
$r_t = k_t p_{H_2} p_{C_4H_8O}$ при $p_{H_2} <$ $< 25 \cdot 10^6$ Па и $C_{C_4H_8O} \leqslant$ $\leqslant 22\%$ (масс.)	$k_t, \frac{\text{мл}}{\text{г} \cdot \text{с}}$	I. 1) 13,35 I. 2) 12,6	34,4 34,4	I — раствори- тель изобутило- вый спирт
$r_t = k_t$ при $p_{H_2} >$ $> 25 \cdot 10^6$ Па и $C_{C_4H_8O} >$ $> 22\%$ (масс.)		II. 1) 11,7 II. 2) 12,0	29,4 29,4	II — раствори- тель бутиловый спирт
$r = \frac{k p_{C_4H_8O} p_{H_2}}{(p_{C_4H_8O} + b p_{H_2}^{0,5})^{2,1}}$	$k, \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{мл}}$	-2,81	23,1	$S_{\text{общ}} = 3,5 \text{ м}^2/\text{г}$ $S_{\text{Рd}} = 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ $b = 1,05 \exp(1230/T)$
$r_t = k_t C_{C_4H_8O}$	—	5,61	57,9	
	—	6,41	66,8	
	—	6,71	68,2	
	—	6,91	71,8	

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-4}$, Па	T, К
8	$C_6H_6 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{12}$	Pd (0,5—0,6%) на $\gamma-Al_2O_3$	0,13	473—623
9		Pt-чернь	1	294—323
	$cis-C_9H_{16} + H_2 \xrightarrow{(A)} cis-C_9H_{18}$			
	$cis-C_{12}H_{22} + H_2 \xrightarrow{(B)} cis-C_{12}H_{24}$			
10	$C_6H_{10}O + H_2 \longrightarrow C_6H_{11}OH$	I) Ni (50%) на Cr_2O_3 II) Ni-чернь	1	343—423
11	$C_6H_5OH + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{11}OH$	I) Ni (50%) на Cr_2O_3	1	343—423

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	E_a , кДж/моль	Примечание
$k = V \left(\ln \frac{1}{1-x} - \beta x \right)$	$k^{223} = 0,1$ (при $x = 0,49$ и $V = 0,431$)	—	34,3	$S_{Al_2O_3} = 200 \text{ м}^2/\text{г}$ V — скорость подачи бензола, моль/мл·ч; β — константа, учитывающая соотношение адсорбционных коэффициентов
$r_I = k_i C_{\text{и.в}}$	$k_1^{223} = 9,5$	—	21,8	A — циклонен; B — циклододекен
	$k_2^{208} = 1,33$	—	24,7	Индекс «и. в» — исходное вещество
	$k_3^{223} = 5,0$	—	21,8	
$r_I = k_I \rho_{C_6H_{10}O}^{0,5} \rho_{H_2}^{0,2}$, $r_I^{383} =$ $= 1,5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{кмоль}}{\text{г Ni} \cdot \text{с}}$ при $\rho_{C_6H_{10}O} =$ $= 0,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$	—	—	25,1	Проточная-циркуляционная установка. Диаметр зерна катализатора 0,2—0,5 мм
$r_{II} =$ $= k_{II} \rho_{C_6H_{10}O}^{0,6} \rho_{H_2}^{0,2}$, $r_{II}^{383} =$ $= 5,8 \cdot 10^{-9} \frac{\text{кмоль}}{\text{г Ni} \cdot \text{с}}$ при $\rho_{C_6H_{10}O} =$ $= 0,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$	—	—	21,0	
$r_I = k_I \rho_{C_6H_5OH}^{0,6} \rho_{H_2}^{0,2}$, $r_I^{383} =$ $= 1,6 \cdot 10^{-8} \frac{\text{кмоль}}{\text{г Ni} \cdot \text{с}}$ при $\rho_{C_6H_5OH} =$ $= 0,03 \cdot 10^5 \text{ Па}$	—	—	33,5	

Номер по порядку	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-4}$, Па	T, K
	$C_6H_5OH + 3H_2 \rightarrow C_6H_{11}OH$	II) Ni-чернь		
12		Ni на кизельгуре	100—300	453—513
13		Ni (24,6%) на Al2O3	275	473—553
14	$C_2H_6OH \xrightarrow{1} C_2H_4O + H_2$ $\text{изо-}C_3H_7OH \xrightarrow{2} (CH_3)_2CO + H_2$ $\xrightarrow{3} C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{3} C_6H_5CHO + H_2$ $\xrightarrow{4} C_6H_{11}OH \xrightarrow{4} C_6H_{10}O + H_2$	Cu	1	470—547

14.2. Реакции дегидрирования

Уравнение кинетики	<i>k</i>	$\ln k_0$	<i>E</i> , кДж/моль	Примечание
$r_{II} =$ $= k_1 p_{C_6H_5OH}^{0.7} p_{H_2}^{0.2}$ $r_{III} =$ $= 1 \cdot 10^{-9} \frac{\text{кмоль}}{\text{г Ni} \cdot \text{с}}$ при $p_{C_6H_5OH} =$ $= 0,02 \cdot 10^6 \text{ Па}$	—	—	37,7	
$r_1 =$ $= k_1 p_{C_{10}H_{12}O_2} p_{H_2}$	—	11,0	30,8	
$r_2 = k_2 p_{C_{10}H_{12}O_2}^{1.5} p_{H_2}$	—	15,35	44,5	
$r = k C_{C_6H_5O_2N}$	—	I) 32,44 II) 0,66	170,5 29,4	$S = 78 \text{ м}^2/\text{г}$ Концентрация катализатора 20% от массы имида Растворитель — изопропиловый спирт I — до 509 К II — выше 509 К

акия и дегидроциклизация

$k = (b_1 + b_3) \cdot$ $\cdot V_1 \ln \frac{V_1}{V_1 - m} -$ $- (b_1 + b_3 - 1) m$	—	8,73	53,6	В реактор загружалось 2,54 г катализатора $S = 2,9 \text{ м}^2/\text{г}$ V_1 — скорость подачи сырья мл/с; m — количество сырья, прореагировавшего в единицу времени, мл/с; b_1 , b_3 — относительные адсорбционные коэффициенты продукта и сырья, соответственно $(b_1 + b_3)_1 = 1,21$ $(b_1 + b_3)_2 = 0,96$ $(b_1 + b_3)_3 = 1,67$ $(b_1 + b_3)_4 = 1,7$
	—	7,44	44,8	
	—	8,3	51,5	
	—	7,65	46,8	

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-5}$, Па	T, K
15	$C_3H_8 \xrightarrow{1} C_3H_6 + H_2$	I) Pt на Al_2O_3 II) $Al_2O_3 - Cr_2O_3 - K_2O$	1	873—923
	$C_3H_8 \xrightarrow{2} C_2H_4 + CH_4$			
16	$C_4H_8 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_4H_6 + H_2O$	I) $SnO_2 - Sb_2O_4$ (Sn/Sb = $\frac{1}{3}$) II) $Fe_2O_3 - Sb_2O_4$ (Fe/Sb = $\frac{1}{6}$)	1	653—698
17	$CH_3CH_2CH=CH_2 \xrightarrow{1} CH_2=CHCH=CH_2 + H_2$ $CH_3CH=CHCH_3 \xrightarrow{2} CH_2=CHCH=CH_2 + H_2$ $CH_3CH_2CH=CH_2 \xrightarrow{3} CH_3CH=CHCH_3$	I) $Bi_3(MoO_4)_3$ II) $(BiO)_2 \cdot MoO_4$	1	673—773
18	$C_4H_{10} \longrightarrow C_4H_8 + H_2$	$[(CH_3)_2NCl]_2Fe$	1	443—473
19	$C_4H_{10} \longrightarrow C_4H_8 + H_2$	$[(CH_3)_2NCl]_2Zn_2Cl_2$	1	445—473

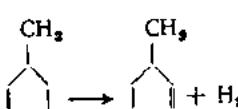
Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	E^* , кДж/моль	Примечание
$\frac{n_0 dx}{S_{\text{кат}} dt} = \frac{(k_1 + k_2) b_{C_3H_8} \cdot (1 - x)}{b_{C_3H_8} (1 - x) + \beta x}$	$k_{1,2}^{873} = 3,1 \cdot 10^{-6}$	I.1) 1,31 I.2) —	183,5 148,7	l — длина слоя катализатора; n_0 — скорость по- дачи C_3H_8 , моль/с; $b_{C_3H_8}$, $b_{C_3H_8}$, b_{CH_4} , b_{CH_4} , b_{H_2} — ад- сорбционные ко- эффициенты
$\beta = \frac{\alpha(b_{C_3H_8} + b_{H_2}) + b_{C_3H_4} + b_{CH_4}}{\alpha + 1}$	$k_{II,2}^{873} = 3,2 \cdot 10^{-6}$	II.1) 0,48 II.2) —	169,3 110,2	
$\alpha = \frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}$				
$r_I = k_I p_{C_3H_8}^{0,45} p_{O_2}^{0,55}$	$k_I, \frac{M}{c \cdot \text{Па}}$	—1,48	46,1	$\rho_6 = \rho_{6-1} + \rho_{6-2}$
$r_{II} = k_{II} p_{C_3H_8}^{0,54} p_{O_2}^{0,41}$	$k_{II}, \frac{M}{c \cdot \text{Па}}$	—0,28	50,8	Индекс «б» — бутен
$r_I = k_I p_{n, \text{в}}$	—	I.1) 16,2 II.1) 11,3	75,8 47,3	$S_I = 0,45 \text{ м}^2/\text{г}$ $S_{II} = 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ Индекс «и. в» — исходное вещество
		I.2) 16,9 II.2) 11,0	83,8 50,3	
		I.3) 8,1 II.3) 10,4	15,9 28,1	
$r = \frac{k C_{\text{кат}} C_{C_3H_8}^{2,2} C_{O_2}^{2,7}}{1 + \frac{1}{3} \cdot (C_{\text{кат}}/C_{\text{кат}}^{\text{опт}})^4}$	$k, \frac{l^6}{\text{моль}^6 \cdot \text{с}}$	19,76	54,5	Индекс «кат» — катализатор $C_{\text{кат}}^{\text{опт}}$ — опти- мальная концен- трация катализа- тора
$r = \frac{k C_{\text{кат}} C_{C_3H_8}^{1,7} C_{O_2}^{1,83}}{1 + \frac{1}{3} \cdot (C_{\text{кат}}/C_{\text{кат}}^{\text{опт}})^4}$	$k, \frac{l^{3,5}}{\text{моль}^{3,5} \cdot \text{с}}$	12,97	44,8	То же

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-4}$, Па	T, K
20	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \xrightarrow{1} \text{C}_4\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2$ $\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \xrightarrow{2} \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2$ $\text{изо-}\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} \xrightarrow{3} \text{изо-}\text{C}_6\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2$	ZnS (20%) на пемзе	1	623—723
21	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{1} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \xrightarrow{2} \text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{3} \text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + \text{H}_2$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \xrightarrow{4} \text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + \text{H}_2$	$\text{SiO}_2 - 86,2\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5,2\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,6\%$, $\text{CaO} - 0,5\%$, $\text{Mg} - 0,5\%$, $\text{H}_2\text{O} - 6,0\%$ $(+\text{H}_3\text{PO}_4 - 5\%)$	1	648—698
22	$\text{n-C}_7\text{H}_{16} \xrightarrow{1} \text{изомеры C}_7\text{H}_{16}$ $\text{n-C}_7\text{H}_{16} \xrightarrow{2} \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_{11} + \text{H}_2$ $\text{n-C}_7\text{H}_{16} \xrightarrow{3} \text{v (продукты гидрокрекинга)}$	Pt	14—35	740—773

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	$E, \text{Дж/моль}$	Примечание
$\frac{V_0 dx}{dV_{\text{кат}}} = k_1 \frac{1-x}{1-\beta x}$	$k_1^{668} = 0,315$	—	92,2	$\beta = 1$
	$k_2^{668} = 0,221$	—	92,2	$V_0 =$ $n_0 \cdot 22400 \cdot$
	$k_3^{668} = 0,156$	—	92,2	$= \frac{(273 + T)}{3600 \cdot 273} -$ начальный объем паров спирта; n_0 — скорость подачи спирта, моль/ч; $V_{\text{кат}}$ — объем катализатора
$r_i = k_i C_{\text{C}_6\text{H}_{10}}$	$k_1^{723} = 1,2$	—	37,7	
	$k_2^{723} = 2,9$	—	29,4	
	$k_3^{723} = 0,3$	—	71,2	
	$k_4^{723} = 0,2$	—	84,0	
$\frac{n_0 dz}{S_0 dl} =$ $= \frac{k_1 (1-z-y)}{1+b_1 y+b_2 z+b_3 x}$	$k_1^{769} =$ $= 0,0018 \frac{\Gamma}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$	—	72,1	n_0 — скорость подачи гептана, г/с; S_0 — поверхность катализатора, приходящаяся на единицу длины слоя l ; z, y, x — степень превращения гептана в реакциях 1, 2, 3, соответственно;
	$k_2^{769} =$ $= 0,00041 \frac{\Gamma}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$	—	256,5	y — мольное соотношение водород/гептан
$\frac{n_0 dx}{S_0 dl} =$ $= \frac{k_3 (z-x) \cdot (\gamma + vy - x)}{(1+b_1 y+b_2 z+b_3 x)^2}$	—	—	188,5	$b_1^{741} = -0,5;$ $b_2^{741} = 2,0; b_3^{741} = -3,0$ $b_1^{769} = -1,0;$ $b_2^{769} = 0,5; b_3^{769} = -0,5$

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-3}$, Па	T, К
23	Парафин $\xrightarrow{1}$ олефина + H_2 Олефин $\xrightarrow{2}$ v_1 (ароматические углеводороды) + + $3v_1H_2$ + v_2 (кокс) Парафин $\xrightarrow{3}$ продукты крекинга	$Al_2O_3-Cr_2O_3-K_2O$	1	740—780
24	$C_6H_{12} \xrightarrow{1} C_6H_6 + 3H_2$ $C_6H_{12} \xrightarrow{2} C_6H_9CH_3$ $C_6H_9CH_3 \xrightarrow{3} C_6H_{12}$	Pd — 1%, Re — 1% на Al_2O_3 (0,3% F), обработанный H_2S	10	643—663
25	$C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_6 + 3H_2$	I) KF II) CaO III) ScN IV) TiC	0,0013	I) 823—923 II) 603—773 III) 723—873 IV) 773—923
26	$C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_6 + 3H_2$	$\alpha-Cr_2O_3$	1	708—825
27	$C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_6 + 3H_2$	Ni (20,3%) на ZnO	1	548—575

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	$E, \text{Дж/моль}$	Примечание
$\frac{dy}{dx} = k_1 \frac{k_2 x - y}{1 - x}$	Для C_2H_{16} : $k_1 = 0,034$ $k_2 = 0,23$ $k_3 = 0,008$	—	164,0	Все значения k даны при 760 К с учетом адсорбционных коэффициентов b
$k_1 = \frac{k_3}{k_1 + k_3} \frac{b_2}{b_1}$	Для C_8H_{18} : $k_1 = 0,041$ $k_2 = 0,23$ $k_3 = 0,005$	—	122,6	b_1, b_2, b_3, b_4 — адсорбционные коэффициенты парафина, олефина, ароматических углеводородов и других продуктов, соответственно; x, y — степени превращения парафина и олефина, соответственно;
$\frac{n_0 dx}{S_0 dt} = (k_1 + k_3) \times \frac{b_1(1-x)}{(b_3v_1 + b_4v_2)y}$	Для C_6H_{20} : $k_1 = 0,03$ $k_2 = 0,27$ $k_3 = 0,005$	—	184,0	n_0 — скорость подачи олефина, г/с; S_0 — поверхность катализатора, приходящаяся на единицу длины слоя!
$\frac{dx}{d\left(\frac{1}{n_0}\right)_{x=0, y=0}} = k_1$	$k_1^{643} =$ $= 3,3 \cdot 10^{-6}$	—	74,8	Мольное соотношение водород/циклогексан = 3 : 1
	$k_2^{643} =$ $= 0,58 \cdot 10^{-6}$	—	72,1	x, y — степени превращения в реакциях 1 и 2, соответственно;
	$k_3^{643} =$ $= 1,3 \cdot 10^{-6}$	—	48,6	n_0 — скорость подачи циклогексана, г/с
$r = kp_{C_6H_{14}}$	$k, \frac{1}{m^2 \cdot c}$	I) 5,58 II) 8,1 III) 5,34 IV) 3,27	130,0 128,0 104,2 98,5	Значения k выражены в моль/(г·с)
$r = kp_{C_6H_{14}}$	$k^{708} = 1,08 \cdot 10^{-6} \frac{m}{Pa \cdot s}$	—	174,0	$S = 38 \text{ м}^2/\text{г}$ $p_{C_6H_{14}} \leqslant 0,525 \cdot 10^6 \text{ Па}$
$r = kp_{C_6H_{14}} \rho_{C_6H_6}^{-0,5}$	$k^{449} =$ $= 1,44 \cdot 10^{-6}$	—	71,1	Статическая вакуумная установка

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-6}$, Па	T , К
28	$C_6H_{10} \longrightarrow C_6H_6 + 3H_2$	Cr_2O_3	1	699—793
29	$C_6H_{10}CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_3 +$ + $3H_2$	I) Cr_2O_3 — 12,5% Al_2O_3 — 87,5% II) MoO_3 — 9,3% Al_2O_3 — 90,7%	1	683—773
30		Al_2O_3 — 85%, Cr_2O_3 — 13%, K_2O — 2%	1	656—709
31	$C_6H_5CH_2CH_3 + 0,5O_2 \xrightarrow{1} C_6H_5CH=CH_2 + H_2O$ $C_6H_5CH_2CH_3 + 6,5O_2 \xrightarrow{2} 8CO + 5H_2O$ $C_6H_5CH=CH_2 + 6O_2 \xrightarrow{3} 8CO + 4H_2O$ $C_6H_5CH_2CH_3 + 10,5O_2 \xrightarrow{4} 8CO_2 + 5H_2O$ $C_6H_5CH=CH_2 + 10O_2 \xrightarrow{5} 8CO_2 + 4H_2O$	Al_2O_3	1	673—773

Продолжение

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	$E, \text{кДж/моль}$	Примечание
$r = kp_{C_6H_{14}}$	$k_1^{723} = 0,1 \cdot 10^{-9}$ $k_{11}^{718} =$ $= 0,33 \cdot 10^{-10}$ $k_{111}^{723} =$ $= 0,47 \cdot 10^{-10}$	— — — —	176,0 147,0 130,0	I) $S = 18 \text{ м}^2/\text{г}$, прокаливанием CrO_3 на воздухе II) $S = 24 \text{ м}^2/\text{г}$, осаждением CrO_3 из раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ III) $S = 68 \text{ м}^2/\text{г}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 20\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 80\%$, совместным осаждением из раствора нитратов Cr и Al Значения k выражены в $\text{м}/(\text{Па} \cdot \text{с})$
$n_0x = -n_0 \cdot \ln(1-x) - k$	—	I) 23,05 II) 12,31	140,5 78,0	n_0 — скорость подачи C_6H_{14} , моль/с
$\frac{N_1 dx}{V dt} =$ $= \frac{k N_1 (1-x)}{3N_1 x + (n-n_1)}$	—	16,69	140,0	Реакция тормозится водородом N_1 — мольная доля метилцлогексана (МЦГ); V — мольный объем МЦГ при температуре реакции; n — общее число молей смеси; n_1 — число молей МЦГ; t — время, с
$r_1 = \frac{k_1 p_{C_6H_{14}}}{(1+k_4 p_{H_2O}) \cdot (1+k_5 p_{CO})}$	—	13,13	55,2	
$r_2 = \frac{k_2 p_{C_6H_{14}} p_{O_2}^{0,2}}{(1+k_4 p_{H_2O})^2}$	—	9,31	42,7	
$r_3 = \frac{k_3 p_{C_6H_{14}} p_{O_2}^{0,2}}{(1+k_4 p_{H_2O})^2}$	—	8,18	38,5	
$r_4 = \frac{k_4 p_{C_6H_{14}} p_{O_2}^{0,2}}{(1+k_4 p_{H_2O})^2}$	—	4,89	26,9	
$r_5 = \frac{k_5 p_{C_6H_{14}} p_{O_2}^{0,2}}{(1+k_4 p_{H_2O})^2}$	—	8,19	34,8	

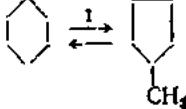
Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-4}$, Па	T , К
32	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{1} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + \text{H}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{2} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_4$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \xrightarrow{3} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2 + 0,5\text{C}_2\text{H}_4$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{4} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{5} \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{6} \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	Fe—Cr	1	823—875
33	$\text{n-C}_4\text{H}_{10} \xrightleftharpoons[2]{1} \text{изо-C}_4\text{H}_{10}$	Pt на $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Cl}$	7,5—35	413—473
34	$\text{n-C}_5\text{H}_{12} \xrightleftharpoons[2]{1} \text{изо-C}_5\text{H}_{12}$	Pt на $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cl}$	30—40	373—413
35	$\text{n-C}_5\text{H}_{12} \xrightleftharpoons[2]{1} \text{изо-C}_6\text{H}_{12}$	Pt на $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{F}$	35	633—658
36	$\text{n-C}_6\text{H}_{14} \xrightleftharpoons[2]{1} \text{изо-C}_6\text{H}_{14}$	WS ₂	30—108	603—673

14.3. Реакции

Уравнение кинетики	k	ln k_t	E_a , кДж/моль	Примечание
$r = k_1 \frac{p_0(1-x)}{RT \left(1 - b' \frac{p_0}{RT}\right)^2}$	$k_1 = 5,4 \text{ с}^{-1}$	—	141,7	Все значения k даны при 823 К Мольное соотношение изопропиленола (ИПБ)/Н ₂ O = = 0,25 ± 0,5 $V = 2,72 \pm$ + 0,51 ч ⁻¹ — объемная скорость подачи сырья; p_0 — исходное давление ИПБ; b' — адсорбционный коэффициент ИПБ, равный $3,16 \times$ $\times 10^{-3}$ л/моль при 823 К; y_1 , y_2 , y_3 , y_4 — степени превращения сырья в этилбензол, стирол, толуол и бензол, соответственно
$\frac{dy_1}{dx} = \frac{k_2}{k_1} p_0 x$	$\frac{k_2}{k_1} = 0,204$	—	145,0	
$\frac{dy_2}{dx} = \frac{k_3}{k_1} \frac{x}{1-x}$	$\frac{k_3}{k_1} = 0,0078$	—	276,0	
$\frac{dy_3}{dx} = \frac{k_4}{k_1} \frac{x}{1-x}$	$\frac{k_4}{k_1} = 0,0117$	—	173,5	
$\frac{dy_4}{dx} = \frac{k_5}{k_1} \frac{p_0 x^2}{1-x}$	$\frac{k_5}{k_1} = 0,023$	—	94,2	
$\frac{dy'_4}{dx} = \frac{k_6}{k_1}$	$\frac{k_6}{k_1} = 0,0039$	—	186,5	

изомеризации

$r = k_1 \frac{p_{H-C_4H_{10}}}{p_{H_2}}$	—	1) 24,2 2) 26,4	58,5 67,0	Уравнение справедливо для соотношений $p_{H-C_4H_{10}}/p_{H_2} \leq$ ≤ 3
$-k_2 \frac{p_{H_3O-C_4H_{10}}}{p_{H_2}}$	—			
$r = k_1 \frac{p_{H-C_6H_{14}}}{p_{H_2}}$	—	1) 25,5 2) 27,8	50,0 62,5	Для определения кинетических параметров использовались термодинамические константы равновесия
$-k_2 \frac{p_{H_3O-C_6H_{14}}}{p_{H_2}}$	—			
$r = k_1 \frac{p_{H-C_6H_{14}}}{p_{H_2}}$	—	1) 42,5 2) 43,5	172,0 180,0	Скорость реакции не зависит от общего давления в интервале $(35 \pm 100) \cdot 10^4$ Па
$-k_3 \frac{p_{H_3O-C_6H_{14}}}{p_{H_2}}$	—			
$k = V_0 \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} - V_0 \beta x$	$k^{013} = 1,16 \cdot 10^{-6}$	—	186,0	Значение k дано при $P = 50 \cdot 10^4$ Па $\beta = 0,95$ V_0 — объемная скорость подачи сырья, с^{-1}

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-3}$, Па	T, К
37	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \xrightarrow{1}$	I) Al_2O_3 (6% F) II) Al_2O_3 (чеш.-репковая) III) Al_2O_3 (очищено чистая) IV) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	0,04—0,2	373—503
38		Цеолит типа Y	30—70	561—591
39	$\begin{array}{c} n\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3 \xrightarrow{1} \\ \longrightarrow m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{2} \\ \longrightarrow m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	$\text{SiO}_2 = 84\%$ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 11,8\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,18\%$ $\text{CaO} = 0,8\%$ $\text{MgO} = \text{следы}$	1	661—825

Продолжение

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	$E, \text{ кДж/моль}$	Примечание
$r_1 = \frac{k_1 b_1 p_1}{1 + b_1 p_1}$	I) $k_1^{373} = 0,45$ II) $k_1^{373} = 0,006$ III) $k_1^{373} = 0,001$ IV) $k_1^{373} = 0,50$	— — — —	50,1 60,8 67,0 52,4	III — получена из изопропилата алюминия IV — алюмосяликат типа «Гудри» p_1 — парциальное давление сырья; b_1 — адсорбционный коэффициент сырья
			$\frac{Q}{b_1 \cdot 10^4, \text{ Па}^{-1}}$ кДж моль	I . . . 0,9 21 ± 4 II . . . 1,3 29 ± 4 III . . . 4,0 29 ± 4 IV . . . 1,2 25 ± 4 Значения k выражены в моль/(кг·с)
$r_1 = \frac{k_1 b K_p p_{C_4H_12}}{p_{H_2}}$ при $p_{H_2}/p_{C_4H_12} = 15 \div 70$ $r_1 = k_1$ при $p_{H_2}/p_{C_4H_12} = 3 \div 10$	—	—	134,0	Цеолит получен из $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,1 \text{SiO}_3$. В цеолит введен 0,5% (масс.) Pt Объем катализатора $V_{\text{кат}} = 0,75 \text{ см}^3$ $r_1^{601} = 3,08 \cdot 10^{-6}$ моль/(г·с) при $p_{H_2} = 69 \cdot 10^6$ Па и $p_{C_4H_12} = 1,1 \cdot 10^6$ Па b — адсорбционный коэффициент циклогексана
$r_1 = k_1 C_{\text{и.в}}$	$k_1^{895} = 1,15 \cdot 10^{-7}$	—	79,5	$S_{\text{общ}} = 288 \text{ м}^2/\text{г}$ Константы k рассчитаны на единицу поверхности катализатора и выражены в $\text{см}^3/\text{с}$ Индекс и. в — исходное вещество
	$k_2^{895} = 7,6 \cdot 10^{-8}$	—	75,5	

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-6}$, Па	T , К
40	$\begin{array}{l} m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{1} \\ \longrightarrow o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ $\begin{array}{l} m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{2} \\ \longrightarrow n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ $\begin{array}{l} o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{3} \\ \longrightarrow m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ $\begin{array}{l} o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{4} \\ \longrightarrow n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ $\begin{array}{l} n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{5} \\ \longrightarrow o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ $\begin{array}{l} n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{6} \\ \longrightarrow o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ $\begin{array}{l} 2o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{7} \\ \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_{12} \end{array}$ $\begin{array}{l} 2m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{8} \\ \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_{12} \end{array}$ $\begin{array}{l} 2n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{9} \\ \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_{12} \end{array}$	(Цеолит $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1 : 10$)	1	723—823
41	$\begin{array}{l} 1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3 \xrightarrow[2]{1} \\ \longleftarrow 1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ $\begin{array}{l} 1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3 \xrightarrow[4]{3} \\ \longleftarrow 1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ $\begin{array}{l} 1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3 \xrightarrow[6]{5} \\ \longleftarrow 1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1	743—863

Уравнение кинетики	<i>k</i>	ln <i>k</i>	<i>E</i> , кДж/моль	Примечание
$r_1 = k_1 C_{\mu\text{-}C_6H_{10}}$	$k_1^{773} = 0,833 \cdot 10^{-4}$	—	47,5	$S = 164 \text{ м}^2/\text{г}$ Радиус пор — $20,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}$
$r_2 = k_2 C_{\mu\text{-}C_6H_{10}}$	$k_2^{773} = 0,875 \cdot 10^{-4}$	—	14,2	Условное время контакта отнесено к массе катализато- ра и выражается в кг катализато- ра·с/кмоль
$r_3 = k_3 C_{o\text{-}C_6H_{10}}$	$k_3^{773} = 2,05 \cdot 10^{-4}$	—	57,0	
$r_4 = k_4 C_{o\text{-}C_6H_{10}}$	$k_4^{773} = 0,386 \cdot 10^{-4}$	—	107,0	
$r_5 = k_5 C_{n\text{-}C_6H_{10}}$	$k_5^{773} = 0,555 \cdot 10^{-4}$	—	36,0	
$r_6 = k_6 C_{n\text{-}C_6H_{10}}$	$k_6^{773} = 2,19 \cdot 10^{-6}$	—	11,5	
$r_7 = k_7 C_{o\text{-}C_6H_{10}}$	$k_7^{773} = 2,39 \cdot 10^{-6}$	—	19,8	
$r_8 = k_8 C_{\mu\text{-}C_6H_{10}}$	$k_8^{773} = 2,16 \cdot 10^{-6}$	—	102,0	
$r_9 = k_9 C_{n\text{-}C_6H_{10}}$	$k_9^{773} = 5,1 \cdot 10^{-6}$	—	9,2	
$r_t = k_t C_{\text{и. в.}}$	$k_1^{743} = 3 \cdot 10^{-7}$	—	83,0	Значения <i>k</i> от- несены к единице поверхности ката- лизатора и выра- жены в см/с Индекс «и. в.» — исходное вещество
	$k_2^{743} = 7,0 \cdot 10^{-7}$	—	78,0	
	$k_3^{743} = 1,9 \cdot 10^{-7}$	—	80,5	
	$k_4^{743} = 7,4 \cdot 10^{-7}$	—	77,5	
	$k_5 = 6,9 \cdot 10^{-8}$	—	88,0	
	$k_6 = 5,1 \cdot 10^{-8}$	—	92,2	

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-6}$, Па	T, K
42	$1,2,4,5-C_6H_2(CH_3)_4 \xrightleftharpoons[2]{1} 1,2,3,5-C_6H_2(CH_3)_4$ $1,2,4,5-C_6H_2(CH_3)_4 \xrightleftharpoons[4]{3} 1,2,3,4-C_6H_2(CH_3)_4$	$SiO_3 - 84\%$, $Al_2O_3 - 11,8\%$, $Fe_2O_3 - 0,18\%$, $CaO - 0,8\%$	1	600--843

14.4. Реакции алкилирования

43	$C_6H_6 + C_2H_4 \xrightarrow{1} C_6H_5C_2H_5$ $C_6H_5C_2H_5 + C_2H_4 \xrightarrow{2} C_6H_4(C_2H_5)_2$ $C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_2H_4 \xrightarrow{3} C_6H_3(C_2H_5)_3$ $C_6H_3(C_2H_5)_3 + C_2H_4 \xrightarrow{4} C_6H_2(C_2H_5)_4$ $C_6H_2(C_2H_5)_4 + C_2H_4 \xrightarrow{5} C_6H(C_2H_5)_6$ $C_6H(C_2H_5)_5 + C_2H_4 \xrightarrow{6} C_{10}H_{16}$	Al_2O_3 (в присутствии BF_3)	1-10	323-398
44	$C_6H_6 + C_3H_4 \xrightarrow{1} C_6H_5C_3H_7$ $C_6H_5C_3H_7 + C_3H_4 \xrightarrow{2} C_6H_4(C_3H_7)_2$	Al_2O_3 , модифицированный SiF_4 (1-4%)	1	288-368

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	$E, \text{эДж/моль}$	Примечание
$\frac{(C_1)_0}{C_1} +$ + $S_{\text{кат}} \left(k_2 \frac{C_2}{C_1} + \right.$ $+ k_4 \frac{C_3}{C_1} \left. \right) t = 1 +$ + $k S_{\text{кат}} t$	—	1) $-2,6$ 2) $-1,4$	71,2 92,2	$S_{\text{общ}} = 290 \text{ м}^2/\text{г}$ $P_{C_{1,0}H_{1,1}} =$ $= (0,131 \div 0,395) \times$ $\times 10^6 \text{ Па}$ C_1, C_2, C_3 — концентрации дурола, изодурола и пренитола, соответственно; $S_{\text{кат}}$ — поверхность катализатора; t — время реакции; k — суммарная константа скорости реакций превращения дурола. Индексом «0» обозначены начальные условия

ния и деалкилирования

$r_1 =$ $= k_1 \frac{S_{\text{кат}} b p (K - p)}{n (K - p + bp)^2}$	$k_1^{373} = 2,3 \cdot 10^{-6}$	—	27,4	Все значения k выражены в $\text{кмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$
	$k_2^{373} = 3,6 \cdot 10^{-6}$	—	23,9	$S_{\text{кат}}$ — поверхность катализатора; b — адсорбционный коэффициент этилена; p — парциальное давление этилена; K — постоянная Генри; n — исходное число молей бензола
	$k_3^{373} = 5,7 \cdot 10^{-6}$	—	22,2	
	$k_4^{373} =$ $= 8,05 \cdot 10^{-6}$	—	19,7	
	$k_5^{373} = 1,2 \cdot 10^{-5}$	—	19,7	
	$k_6^{373} = 1,5 \cdot 10^{-6}$	—	13,4	
$r_t =$ $= k_t \frac{S_{\text{кат}} b p (K - p)}{n (K - p + bp)^2}$	$k_t, \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	1) $-1,11$ ($-1,79$)	25,1 (23,9)	В скобках даны значения параметров соответствующих реакций на катализаторе Al_2O_3 , промотированном BF_3 ,
		2) $-1,38$ ($-1,79$)	21,8 (22,2)	$b = b_1/b_2$

Номер по пор	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-3}$, Па	T, K
	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \xrightarrow{3} \text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \xrightarrow{4} (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_3\text{H}_7$ $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \xrightarrow{5} (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_3\text{H}_7$ $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 \xrightarrow{6} (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}_3\text{H}_7$			
45	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	HF	1	268—301
46	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{продукты алкилирования}$	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{P}-\text{O}- \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$ $(n = 1 \div 7)$	1	298—363
47	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_8 \xrightarrow{1} \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + n\text{-C}_4\text{H}_8 \xrightarrow{2} \text{стор-}\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	HF	1	288—293

Уравнение кинетики	k	$\ln k$	E , «Дж/моль	Примечание
		3) -3,41 (-2,48)	17,6 (21,0)	b_1, b_2 — адсорбционные коэффициенты олефина и ароматического углеводорода, соответственно;
		4) -1,38 (-2,48)	23,9 21,0	$S_{\text{кат}}$ — поверхность катализатора; p — парциальное давление пропилена; K — постоянная Генри;
		5) -1,79	23,0	n — исходное число молей пропилена
		6) -1,9 (-3,4)	21,8 (18,4)	
$r = kC_{C_6H_5OH}$	—	3,34	22,6	Фенол в растворе CCl_4 (1 : 3 по массе)
$k = \frac{1}{t(C_\phi^0 - C_c^0)} \cdot \ln \frac{C_c^0 C_\phi^t}{C_\phi^0 C_c^t}$	$k^{29^\circ} = 1,469 \cdot 10^{-6}$	—	49,0	$C_{P_2O_5}^{\text{экв}} = 83\%$ (масс.). Образуется смесь 4-(α -фенилэттил)фенола и 2-(α -фенилэттил)фенола (2 : 1 по массе). Концентрация катализатора $S_{\text{кат}} = 16,9 \text{ г/л}$; r : $C_{\text{кат}}$ — концентрации фенола и стирола, соответственно, моль/л; t — время реакции
				Индексы: «0» — начальные условия; « t » — текущий момент времени; «экв» — эквивалентная
$r_t = k_t C_{n, n}$	$k_t^{293} = 0,0316$	—	17,2	Индекс «и. в» — исходное вещество
	$k_t^{293} = 0,0139$	—	47,4	

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-3}$, Па	Т, К
48	$2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \xrightarrow{1} \text{C}_6\text{H}_6 + n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{2} n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 14,01\%$, $\text{SiO}_2 - 84,66\%$, $\text{Na}_2\text{O} - 0,36\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,13\%$	1	613—703
49	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{1} \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CO} + 2\text{H}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{2} \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{3} \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_4$ $\text{C}_6\text{H}_6 + 9\text{H}_2 \xrightarrow{4} 6\text{CH}_4$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 14\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{6} 7\text{CO}_2 + 18\text{H}_2$ $\text{C}_6\text{H}_6 + 12\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{6} 6\text{CO}_2 + 15\text{H}_2$	Rh (0,6%) на Al_2O_3	5—10	673—758
50	$\text{uzo-C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_6 \xrightleftharpoons[2]{1} \sum o, u, n \cdot (\text{uzo-C}_3\text{H}_7)_n \text{C}_6\text{H}_5$ $(\text{uzo-C}_3\text{H}_7)_n \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_6 \xrightleftharpoons[4]{3} (\text{uzo-C}_3\text{H}_7)_n \text{C}_6\text{H}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1	423—483

Уравнение кинетики	k	$\ln k$	E , кДж/моль	Примечание
$\frac{dY}{dX} = \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{\gamma - X}$	$k_1, \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$	-7,96 -10,54	42,7 51,7	X — доля толуола, превратившегося в этилбензол; Y — доля толуола, превратившегося в бензол и ксиол; γ — мольное соотношение сырье/продукт
$r_1 = \frac{k_1 p_T}{p_T + b_1 p_{CO}}$	—	23,42	218,2	$b_1 =$ $= b_1^0 \exp\left(\frac{Q_1}{RT}\right)$ $\ln b_1^0 = -9,72$ $Q_1 = 105$ кДж/моль
$r_2 = \frac{k_2 p_T}{p_T + b_1 p_{CO}}$	—	9,72	114,0	$\ln b_2^0 = -9,4$ $Q_2 = 104,5$ кДж/моль
$r_3 = \frac{k_3 p_T p_{H_2}}{p_T + b_1 p_{CO}}$	—	8,92	108,0	Индексы: «б» — бензол; «т» — толуол
$r_4 = \frac{k_4 p_6 p_{H_2}}{p_T + p_6 + b_2 p_{CO}}$	—	3,22	83,9	
$r_5 = \frac{k_5 p_T}{p_T + p_6 + b_2 p_{CO}}$	—	13,22	152,5	
$r_6 = \frac{k_6 p_6}{p_T + p_6 + b_2 p_{CO}}$	—	8,62	70,4	
$i_1 = \frac{(1 + \theta x + (Dy)^2 n^2 \frac{dx}{dn}}{(1 - x) \times \times (\gamma - x - y)}$	$k_1, \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$	1) 3,41	63,2	$K = \frac{k_3}{k_1}$ θ, D — постоянные; y — выход продукта; n — скорость подачи исходного вещества (на единицу объема катализатора)
$i - y = \frac{(1-x) - (1-x)K}{K - 1}$		3) 3,32	61,1	T, K θ D 423 -12 120 453 -13 140 483 -14,5 150

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-4}$, Па	T , К
51	симв.-изо- $C_3H_7)_3C_6H_3 + C_3H_4 \longrightarrow (изо-C_3H_7)_4C_6H_2$	$AlCl_3$	1	293—333
52	$C_6H_5CH_3 + C_6H_5R \longrightarrow C_6H_6 + CH_3C_6H_4R$	$6C_6H_5CH_3 \cdot Al_2Cl_4 \cdot HCl$	1	313—373
	Радикалы R:			
	I) CH_3			
	II) C_3H_6			
	III) C_6H_7 (<i>n</i>)			
	IV) C_6H_7 (<i>изо</i>)			
	V) C_6H_9 (<i>n</i>)			
	VI) C_6H_9 (<i>трем</i>)			
14.5. Реакции кре				
53	$CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + C_2H_4 + \text{др.}$	—	1	1273—2573
54	$2CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + 3H_2$	—	1	1673—2673
55	$CH_4 + O_2 \xrightarrow{1} CO + H_2O + H_2$ $2CH_4 \xrightarrow{2} C_2H_2 + 3H_2$ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{3} H_2O$ $CO + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{4} CO_2$ $C_2H_2 + O_2 \xrightarrow{5} 2CO + H_2$	—	0,1	1673—1873

Продолжение

Уравнение кинетики	k	$\ln k_a$	$E,$ кДж/моль	Примечание
$\frac{dx}{V_t dt} = k(1-x)$	$k = 0,2 \times 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$	—	~ 0	0,03 моль AlCl_3 на 1 моль сырья V_t — объем реакционной смеси; t — время реакции
$\dot{x} = kC_{\text{C}_6\text{H}_5\text{R}}$				Содержание катализитического комплекса в исходной смеси, % (об.):
	I) $0,0228 \times 10^{-3}$	—	83,7	I) 25,4 при 373 K
	II) $15,8 \cdot 10^{-3}$	—	54,5	II) 7,0 при 323 K
	III) $23,4 \cdot 10^{-3}$	—	51,5	III) 3,0 при 323 K
	IV) $54,1 \cdot 10^{-3}$	—	48,2	IV) 4,0 при 323 K
	V) $36,9 \cdot 10^{-3}$	—	44,9	V) 3,0 при 313 K
	VI) $326 \cdot 10^{-3}$	—	34,0	VI) 0,5 при 313 K
СИГТА И ПИРОЛИЗА				
$r_1 = k_1 C_{\text{CH}_4}$	—	I) 30,18	358,0	I) Смесь CH_4 с N_2 и H_2O
$r_{11} = \frac{k_{11} C_{\text{CH}_4}^2}{C_{\text{H}_{10}}}$		II) 32,02	372,5	II) Смесь CH_4 с H_2
Индекс «0» — начальные условия				
$\dot{x} = k C_{\text{CH}_4}$	—	31,5	381,5	
$r_1 = k_1 C_{\text{O}_2}^{1,25} C_{\text{CH}_4}^{-0,25}$	—	26,04	261,0	$r_1, \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$
$r_2 = k_2 C_{\text{CH}_4}$	—	26,31	287,0	
$r_3 = k_3 C_{\text{O}_2}^{1,5} C_{\text{H}_2}^{0,5} C_{\text{CH}_4}^{-0,75}$	—	22,85	176,0	
$r_4 = k_4 C_{\text{CO}}^{0,2} C_{\text{O}_2}^{1,2} C_{\text{CH}_4}^{-0,4}$	—	18,83	190,0	
$r_5 = k_5 C_{\text{C}_2\text{H}_4}^{0,35} C_{\text{O}_2}^{1,25} C_{\text{CH}_4}^{0,25}$	—	25,26	199,0	

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-6}$, Па	T, K
	$C_2H_2 + 2H_2O \xrightarrow{6} 2CO + 3H_2$			
	$C_2H_2 \xrightarrow{7} 2C + H_2$			
✓ 56	$C_2H_2 \longrightarrow \frac{1}{2}C_2H_4 + C$	—	1	1773—2673
57	$C_2H_2 \longrightarrow H_2 + C_2H_4 + C_4H_4 + C_6H_6 + CH_4 +$ + др.	—	0,08—0,13	1073—1273
✓ 58	$C_3H_4 \longrightarrow$ продукты пиролиза	—	1	1273—2073
✓ 59	$C_2H_4 \longrightarrow$ продукты пиролиза	—	0,13	1073—1373
60	$C_2H_4 \longrightarrow C_2H_2 + H_2$	—	0,13	1073—1373
61	$C_2H_4 \longrightarrow C_3H_3 + H_2$	—	1	1173—1473
62	$2C_2H_4 \longrightarrow C_4H_6 + H_2$	—	1	1173—1473
63	$C_3H_4 \longrightarrow C_2H_2 + H_2$	—	1	1173—1425 1283—1503
64	$2C_2H_4 \longrightarrow C_4H_6 + H_2$	—	1	1173—1425
65	$C_2H_4 \xrightarrow{1} C_2H_2 + H_2$	—	1	1323—1723
	$2C_2H_4 \xrightarrow{2} C_4H_6 + H_2$			
66	$C_3H_6 \longrightarrow$ продукты пиролиза	—	1	1373—1673
67	$2C_2H_4 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + 3H_2 + 2CO$	—	1	1373—1673
68	$C_3H_6 \longrightarrow$ продукты пиролиза	—	1	1273—1473
	$C_3H_6 \xrightarrow{1} C_2H_4$			
	$C_3H_6 \xrightarrow{2} CH_4$			
	$C_3H_6 \xrightarrow{3} C_3H_4$ (аллен)			
	$C_3H_6 \xrightarrow{4} C_3H_4$ (метилацетилен)			
	$C_3H_6 \xrightarrow{5} C_2H_3$			
69	$CH_3C \equiv CH \xrightarrow{1} CH_2=C=CH_2$	—	1	1173—1423

Уравнение кинетики	k	$\ln k_t$	$E, \text{ кДж/моль}$	Примечание
$6 = k_6 C_{C_2H_2} C_{H_2O}$	—	32,38	248,0	
$7 = k_7 C_{C_2H_2}$	—	30,0	202,5	
$8 = k C_{C_2H_4}$	—	14,33	126,0	
$9 = \frac{1}{t C_{C_2H_4}} \cdot \left(\frac{C_{C_2H_4} - 1}{\alpha C_{C_2H_4}} \right)$	$k, \frac{\text{см}^3}{\text{молекула} \cdot \text{с}}$	-24,4	151,0	α — коэффициент увеличения числа молей; t — время реакции Индекс «0» — начальные условия
$10 = k C_{C_2H_4}$	—	19,34	168,0	
$11 = k C_{C_2H_4}$	—	26,1	251,5	
$12 = k C_{C_2H_4}$	—	35,3	360,0	
$13 = k C_{C_2H_4}$	—	30,5	319,0	
$14 = k C_{C_2H_4}^2$	—	30,9	251,5	
$15 = k C_{C_2H_4}$	—	27,5	272,5	
$16 = k C_{C_2H_4}$	—	20,4	195,0	
$17 = k C_{C_2H_4}^2$	—	21,5	124,0	
$18 = k_1 C_{C_2H_4}$	$k_1, \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	23,8	240,0	
$19 = k_2 C_{C_2H_4}^2$	—	37,7	239,0	
$20 = k C_{C_2H_4}$	—	32,1	289,0	
$21 = k C_{C_2H_4} C_{H_2O}$	$k, \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	34,6	204,0	Разбавление сырья азотом 36—96% (по объему)
$22 = k_4 C_{C_2H_4}$	—	28,4	264,0	
	—	28,6	275,0	
	—	28,0	270,0	
	—	26,2	254,0	
	—	30,6	317,0	
	—	30,9	321,0	
$23 = k_5 C_{C_2H_4}$	—	26,0	232,0	

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-3}$, Па	T, K
	$\text{CH}_3=\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{2} \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{3} \text{CH}_4$ $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{4} \text{C}_2\text{H}_2$ $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{5} \text{продукты пиролиза}$ $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{6} \text{продукты пиролиза}$ $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{7} \text{C}_2\text{H}_4$ $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{8} \text{C}_2\text{H}_2$			
70	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{(A)}]{1} \text{CH}_3=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[2]{\text{---}}$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[3]{\text{---}}$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[4]{\text{(B)}} \text{побочные продукты}$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[5]{\text{(B)}} \text{побочные продукты}$	—	0,07—1	923—1023
71	$n\text{-C}_6\text{H}_{12} \xrightarrow{1} \text{продукты пиролиза}$ $n\text{-C}_6\text{H}_{12} \xrightarrow{2} \text{C}_2\text{H}_4$ $n\text{-C}_6\text{H}_{12} \xrightarrow{3} \text{C}_3\text{H}_6$ $n\text{-C}_6\text{H}_{12} \xrightarrow{4} \text{C}_2\text{H}_6$	—	1	1123—1373
72	$n\text{-C}_6\text{H}_{12} \longrightarrow \text{продукты крекинга}$	Корунд	0,144	953—1123
73	$n\text{-C}_6\text{H}_{14} \xrightarrow{1} \text{продукты пиролиза}$ $n\text{-C}_6\text{H}_{14} \xrightarrow{2} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{др.}$ $n\text{-C}_6\text{H}_{14} \xrightarrow{3} \text{C}_3\text{H}_6 + \text{др.}$ $n\text{-C}_6\text{H}_{14} \xrightarrow{4} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{др.}$	—	1	1123—1373

Продолжение

Уравнение кинетики	k	$\ln k_*$	$E,$ кДж/моль	Примечание
$r = k_1 C_{C_2H_4}$	—	26,8	228,0	
	—	20,3	195,6	
	—	22,1	217,0	
	—	21,4	192,0	
	—	21,35	198,0	
	—	15,6	168,0	
	—	22,3	233,0	
$r = k_1 N_A \left(\frac{P}{\lambda + \alpha} \right)$	—	24,1	187,0	N_A, N_B, N_C — числа молей ве- ществ А, Б и В, соответственно; λ — мольное соотношение раз- бавитель/пипири- лен; α — коэффи- циент увеличения объема реакционной смеси
$r = k_2 N_A \left(\frac{P}{\lambda + \alpha} \right)$	—	23,53	187,0	
$r = k_3 N_A \left(\frac{P}{\lambda + \alpha} \right)$	—	23,1	187,0	
$r = k_4 \frac{N_B^2}{N_A} \left(\frac{P}{\lambda + \alpha} \right)^2$	—	16,2	93,5	
$r = k_5 \frac{N_B^2}{N_A} \left(\frac{P}{\lambda + \alpha} \right)^2$	—	14,14	67,0	
$r = k_6 C_{C_2H_4}$	—	32,0	262,0	Продукты пиро- лиз: этилен, про- пилен, этан, ме- тан, ацетилен, во- дород
	—	33,0	270,0	
	—	28,4	237,0	
	—	35,3	315,0	
$r = k C_{C_2H_4}$	—	32,2	253,0	
$r = k_7 C_{C_2H_4}$	—	32,2	260,0	Разбавление азотом
	—	34,0	274,0	
	—	29,8	249,0	
	—	36,0	317,0	

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-6}$, Па	T, K
74	$n\text{-C}_6\text{H}_{14} \longrightarrow$ продукты крекинга	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 30\%$, $\text{SiO}_2 - 70\%$	1	793—853
75	$n\text{-C}_7\text{H}_{16} \longrightarrow$ продукты крекинга	То же	1	793—853
76	$n\text{-C}_7\text{H}_{16} \xrightarrow{1} \text{продукты пиролиза}$ $n\text{-C}_7\text{H}_{16} \xrightarrow{2} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{др.}$ $n\text{-C}_7\text{H}_{16} \xrightarrow{3} \text{C}_3\text{H}_6 + \text{др.}$ $n\text{-C}_7\text{H}_{16} \xrightarrow{4} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{др.}$	—	1	1123—1373
77	$n\text{-C}_8\text{H}_{18} \longrightarrow$ продукты крекинга	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 30\%$, $\text{SiO}_2 - 70\%$	1	793—853
78	$\text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow$ продукты пиролиза	—	1	1728—1923
79	$\text{C}_6\text{H}_{12} \xrightarrow{1} \text{продукты пиролиза}$ $\text{C}_6\text{H}_{12} \xrightarrow{2} 3\text{C}_2\text{H}_4$ $\text{C}_6\text{H}_{12} \xrightarrow{3} \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_6 + \frac{3}{2}\text{H}_2$ $\text{C}_6\text{H}_{12} \xrightarrow{4} 2\text{C}_3\text{H}_6$ $\text{C}_6\text{H}_{12} \xrightarrow{5} 3\text{C}_2\text{H}_6 + 3\text{H}_2$	—	1	1173—1373
80	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (силлиманит)	1	693—758
81	$\text{C}_{10}\text{H}_{24} \longrightarrow$ продукты крекинга	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\%$, $\text{SiO}_2 - 50\%$	1	703—743

Продолжение

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	$E, \text{кДж/моль}$	Примечание
$n_0x = -1,09n_0 \cdot \ln(1-x) - k$	—	16,77	153,5	Значения k отнесены к 1 м ² доступной поверхности катализатора
$n_0x = -1,05n_0 \cdot \ln(1-x) - k$	—	13,55	123,5	n_0 — число молей сырья, подаваемых в реактор в единицу времени
$r_t = kC_{\text{C}_4\text{H}_10}$	—	32,06	256,0	
	—	35,24	282,0	
	—	31,0	257,0	
	—	36,34	320,0	
$n_0x = -1,14n_0 \cdot \ln(1-x) - k$	—	8,45	104,0	
$r = kC_{\text{C}_4\text{H}_10}^2$	—	34,5	322,5	Продукты пиролиза: метан, этилен, ацетилен, водород, винилазтилен, сажа
$r_t = kC_{\text{C}_4\text{H}_10}$	—	33,4	290,0	Разбавление азотом ~ 97% (по объему). Реактор — фарфоровая трубка
	—	35,44	310,0	
	—	32,29	283,0	
	—	32,16	298,0	
	—	42,46	411,0	
$-x = 4,6 \cdot \ln(1-x) = \frac{k}{n_0}$	$k, \frac{\text{моль}}{\text{г} \cdot \text{с}}$	—2,46	75,92	n_0 — число молей изопропилбензола, подаваемых в начало реакционной зоны в 1 с
$k = n_0 [\ln(1-x) - x]$	$k^{723} = 1,4 \cdot 10^{-6}$	—	128,0	n_0 — исходное число молей цетана; l — длина слоя катализатора; S_0 — поверхность катализатора, приходящаяся на единицу длины слоя; b_i — адсорбционные коэффициенты; v_i — стехиометрические коэффициенты
$B = \sum b_i v_i$				

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-6}$, Па	T , К
14.6. Реакции				
82	$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{1} C_2H_4O$	Ag	1	463—523
	$C_2H_4 + 3O_2 \xrightarrow{2} 2CO_2 + 2H_2O$			
83	$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{1} C_2H_4O$	Ag (губчатое)	1	491—575
	$C_2H_4 + 3O_2 \xrightarrow{2} 2CO_2 + 2H_2O$			
84	$C_3H_6 + 0,5O_2 \longrightarrow CH_2 - \underset{ }{CH} - CH_3$	Ag	1	473—708
	$C_3H_6 + 4,5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 3H_2O$			
85	$C_2H_4 + O_2 + H_2O \longrightarrow C_2H_4O +$	CuO на силикate (1% Cu)	1	603—663
86	$C_3H_6 + O_2 \xrightarrow{1} C_3H_4O + H_2O$	CuO на карбонате	1	590—658
	$C_3H_6 + 4,5O_2 \xrightarrow{2} 3CO_2 + 3H_2O$			
87	$C_3H_6 + O_2 \xrightarrow{1} C_3H_4O + H_2O$	Cu (0,19%) на вепористом корунде	1	653—715

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	E_i кДж/моль	Примечание
окисление				
$r_1 = \frac{k_1 C_{O_2}^2}{C_{C_2H_4O} + k'_1 C_{CO_2}}$	$k_1^{498} = 0,12$	—	60,0	$S = 0,3 \text{ м}^2/\text{г}$ При $C_{CO_2} < 5\%$ (об.) значениями $k'_1 C_{CO_2}$ и $k'_2 C_{CO_2}$, пренебрегают
$r_2 = \frac{k_2 C_{O_2}^2}{1 + k'_2 C_{CO_2}}$	$k_2^{498} = 0,1$	—	90,0	
$r_1 = \frac{k_1 C_{C_2H_4}}{C_{C_2H_4O} + b C_{CO_2}}$	—	9,05	63,8	$b = 0,3$
$r_2 = \frac{k_2 C_{C_2H_4}}{C_{C_2H_4O} + b C_{CO_2}}$	—	13,0	83,0	
$r_1 = k_1 C_{O_2}$	—	1.1) 3,1 1.2) 10,2	39,4 40,2	$S = 0,3 \text{ м}^2/\text{г}$ 1 — катализатор без хлора 11 — катализатор, промотированный хлором $C_{C_2H_4} < 10\%$ (об.)
$r = k C_{O_2}$	$k^{608} = 0,018 \frac{1}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	—	54,5	$S = 1,2 \text{ м}^2/\text{г}$
$r_1 = \frac{k_1 C_{O_2}}{1 + b C_{C_2H_4}}$	$k_1^{608} = 1,1 \cdot 10^{-7}$	—	126,0	$b^{608} = 2,6 \cdot 10^{-8}$
$r_2 = \frac{k_2 C_{O_2}}{C_{C_2H_4O}^{0,7} C_{C_2H_4}^{0,2}}$	$k_2^{608} = 3,2 \cdot 10^{-9}$	—	152,0	
$r_1 = k_1 \times$ $\times \frac{C_{O_2}^{0,8} C_{C_2H_4}}{1 + b' C_{C_2H_4O}} \times$ $\times \frac{(1 + C_{H_2O})^{0,5}}{1 + b'_1 C_{H_2O}}$	—	—	88,0	$r_1, \frac{\text{моль}}{\text{мл} \cdot \text{с}}$ $b' = 1,5 \cdot$ (653—673 K) $b'' = 0,84$ (713 K) $b_1 = 0,08$ (653—673 K) $b_2 = 0,057$ (713 K)

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-4}$, Па	T , К
	$C_3H_6 + 4,5O_2 \xrightarrow{2} 3CO_2 + 3H_2O$			
88	$C_3H_6 + O_2 \xrightarrow{1} C_3H_4O + H_2O$ $C_3H_6 + 4,5O_2 \xrightarrow{2} 3CO_2 + 3H_2O$	CuO (1,5%) на силикate, модифицированный MoO_3 и WO_3	1	623—723
89	$C_3H_6 + O_2 \xrightarrow{1} C_3H_4O + H_2O$ $C_3H_6 + 4,5O_2 \xrightarrow{2} 3CO_2 + 3H_2O$ $C_3H_6 + 3O_2 \xrightarrow{3} 3CO + 3H_2O$	$Fe : Mo : Te = 7 : 1 : 1$ (атомные доли)	1	653—693
90	$C_3H_6 + O_2 \xrightarrow{1} C_3H_4O + H_2O$ $C_3H_6 + 4,5O_2 \xrightarrow{2} 3CO_2 + 3H_2O$	I) $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$ II) $Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$ III) $Bi_2O_3 \cdot MoO_4$ $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$	1	653—823
91	$C_3H_6 + O_2 \xrightarrow{1} C_3H_4O + H_2O$ $C_3H_6 + 4,5O_2 \xrightarrow{2} 3CO_2 + 3H_2O$ $2C_3H_4O + 7O_2 \xrightarrow{3} 6CO_2 + 4H_2O$		1	703—748

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	$E, \text{кДж/моль}$	Примечание
$r_2 = k_2 \cdot \frac{C_{O_2} C_{C_2H_4}}{1 + b_{C_2H_4} O} \cdot \frac{1}{1 + b_2 C_{H_2} O}$	—	—	151,0	$\lg k_1^{713} + 10 = 0,72$
$r_1 = k_1 C_{O_2}$	—	5,75	46,0	$\lg k_2^{713} + 10 = 1,25$
$r_2 = k_2 C_{O_2}$	—	16,6	96,2	
$r_1 = k_1 C_{C_2H_4}^{0,7} C_{H_2O}^{0,7}$	—	7,65	60,2	
$r_2 = k_2 C_{C_2H_4} C_{O_2}^{0,15} \cdot C_{H_2O}^{0,1}$	—	17,3	106,3	На выходе в реактор мольное соотношение пропилен/H ₂ O = 1 : 1
$r_3 = k_3 C_{C_2H_4}^{0,7} C_{O_2}^{0,2} \cdot C_{H_2O}^{0,7}$	—	10,5	73,0	
$r_I = k_I C_{O_2}$	$k_I, \frac{1}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	I.1) 2,35 I.2) 3,0	88,0 100,5	$S_I = 1,2 \text{ м}^2/\text{г}$
		II.1) 3,0 II.2) 2,8	88,0 100,5	$S_{II} = 1,7 \text{ м}^2/\text{г}$
$r_{II} =$		III.1) 0,05 III.2) 1,2	84,0 96,5	$S_{III} = 3,3 \text{ м}^2/\text{г}$
$= - \frac{k_1 C_{C_2H_4}}{1 + 1,7 \cdot 10^6} \cdot \exp(-6000/T) C_{C_2H_4O}$	—	10,2	63,0	$\rho_{C_2H_4} = (0,02 \div 0,2) 10^6 \text{ Па}$
				Катализатор без носителя
$r_2 = k_2 C_{C_2H_4}$	—	13,35	92,0	
$r_3 =$	—	14,4	96,2	
$= - \frac{k_3 C_{C_2H_4} O}{1 + 1,7 \cdot 10^6} \cdot \exp(-6000/T) C_{C_2H_4O}$	—	—	—	

Номер по пор	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-4}$, Па	T, K
92	$C_3H_6 + O_2 \xrightarrow{1} C_3H_4O_2 + H_2O$ $C_3H_6 + O_2 \xrightarrow{2} C_3H_4O + H_2O$ $C_3H_6 + O_2 \xrightarrow{3} CO_2 + CO + \Delta p.$ $C_3H_4O + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{4} C_3H_4O_2$ $C_3H_4O_2 + O_2 \xrightarrow{5} CO_2 + CO + \Delta p.$ $C_3H_4O + O_2 \xrightarrow{6} CO_2 + CO + \Delta p.$	Co-Mo	1	593—693
93	$C_3H_6 + O_2 \xrightarrow{1} C_3H_4O + H_2O$ $C_3H_6 + 4,5O_2 \xrightarrow{2} 3CO_2 + 3H_2O$	CuO	1	603—638

Уравнение кинетики	k	$\ln k_a$	E , кДж/моль	Примечание
$r_1 = \frac{k_1 C_{C_2H_4}}{1 + b_1 C_{C_2H_4O} + b_2 C_{C_2H_4O}^2 + b_3 C_{\text{поб}}}$	—	12,66	79,7	$b_i = b_i^0 \exp \frac{Q_i}{RT}$, — моль
$r_2 = \frac{k_2 C_{C_2H_4}}{1 + b_1 C_{C_2H_4O} + b_2 C_{C_2H_4O}^2 + b_3 C_{\text{поб}}}$	—	6,91	41,9	$b_1^0 = 0,2 \cdot 10^3$ $Q_1/R = 1,5$ $b_2^0 = 0,8 \cdot 10^4$ $Q_2/R = 1,5$ $b_3^0 = 0,3 \cdot 10^3$ $Q_3/R = 1,5$ $b_4^0 = 0,1 \cdot 10^6$ $Q_4/R = 3$ $b_5^0 = 0,2 \cdot 10^4$ $Q_5/R = 1,5$ $b_6^0 = 0,3 \cdot 10^4$ $Q_6/R = 3$ $b_7^0 = 0,2 \cdot 10^4$ $Q_7/R = 1,5$ Концентрации, % (об.): $C_{C_2H_4} = 0,5 \div 8$; $C_{O_2} = 11 \div 33$; $C_{H_2O} = 3,2 \div 46$ Индекс «поб» — побочные продукты
$r_3 = \frac{k_3 C_{C_2H_4} C_{O_2}}{1 + b_1 C_{C_2H_4O} + b_2 C_{C_2H_4O}^2 + b_3 C_{\text{поб}}}$	—	8,3	54,5	
$r_4 = k_4 C_{C_2H_4O}$	—	3,9	37,7	
$r_5 = \frac{k_5 C_{C_2H_4O} C_{O_2}}{1 + b_4 C_{C_2H_4} + b_5 C_{\text{поб}}}$	—	6,54	58,8	
$r_6 = \frac{k_6 C_{C_2H_4O} C_{O_2}}{1 + b_6 C_{C_2H_4} + b_7 C_{\text{поб}}}$	—	7,6	67,0	
$r_1 = \frac{k_1 C_{C_2H_4}^{0,1} C_{O_2}}{1 + b_1 \cdot (C_{C_2H_4O} + C_{H_2O})}$	—	19,3	84,0	k , число молекул число активных центров · с · Па
$r_2 = \frac{k_2 C_{O_2}^{0,8}}{1 + b_2 C_{H_2O}}$	—	21,1	109,0	1 г CuO на ко- рунде соответствует 10 м^2 ; на 1 см 3 праходится $\sim 10^{14}$ активных центров $b_1 = 2,6$ $Q_1/R = 5,5$ $b_2 = 1,1$ $Q_2/R = 8$

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-3}$, Па	T , К
94	$\text{изо-}C_4H_8 + O_2 \xrightarrow{1} C_4H_6O + H_2O$	CuO	1	603—638
	$\text{изо-}C_4H_8 + 6O_2 \xrightarrow{2} 4CO_2 + 4H_2O$			
95	$\text{изо-}C_4H_8 + O_2 \xrightarrow{1} C_4H_6O + H_2O$	Fe : Sb : Mo = 1 : 0,6 : 1 (атомные доли)	1	653—693
	$\text{изо-}C_4H_8 + 6O_2 \xrightarrow{2} 4CO_2 + 4H_2O$			
	$\text{изо-}C_4H_8 + 4O_2 \xrightarrow{3} 4CO + 4H_2O$			
96	$C_5H_8 + 0,5O_2 \xrightarrow{1} (\text{изо-прен})$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ \xrightarrow{\quad\quad\quad} C - CH_2 - CHO \\ \\ CH_2 \end{array}$ $C_5H_8 + 7O_2 \xrightarrow{2} 5CO_2 + 4H_2O$	CuO (1,5%) на силикate, модифицированный MoO_3 и WO_3	1	643—723
97	$C_5H_8 + 0,5O_2 \xrightarrow{1} (\text{пипериллен})$ $\xrightarrow{\quad\quad\quad} CH_3CH=CH-CH_2-CHO$	То же	1	643—723
	$C_6H_6 + O_2 \xrightarrow{2} CO_2 + H_2O + \text{др.}$			
98	$C_6H_5CH_3 + O_2 \xrightarrow{1} C_6H_5CHO + H_2O$ $C_6H_5CH_3 + 9O_2 \xrightarrow{2} 7CO_2 + 4H_2O$	■	1	643—723
99	$\sigma-C_6H_4(CH_3)_2 + O_2 \xrightarrow{1} \sigma-CH_3C_6H_4CHO + H_2O$ $\sigma-C_6H_4(CH_3)_2 + 10,5O_2 \xrightarrow{2} 8CO_2 + 5H_2O$	■	1	643—723

Продолжение

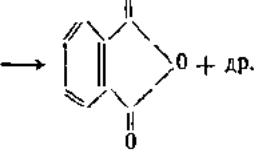
Уравнение кинетики	<i>k</i>	<i>In k</i>	<i>E_a</i> , кДж/моль	Примечание
$r_1 = \frac{k_1 C_{C_4H_8}^{0,1} C_{O_2}}{1 + b_1 \cdot (C_{C_4H_8O} + C_{H_2O})}$	—	14,7	63,0	$b_1^{603} = 0,7$ $b_2^{603} = 0,5$ $b_1^{638} = 0,4$ $b_2^{638} = 0,22$
$r_2 = \frac{k_2 C_{O_2}^{0,8}}{1 + b_2 C_{H_2O}}$	—	17,0	84,0	
$r_1 = \frac{k_1 C_{O_2}^{0,4} C_{H_2O}^{0,3}}{1 + b_1 C_{C_4H_8O}}$	$k_1^{693} = 2,79 \cdot 10^{-7}$	—	197,0	$b_1^{653} = 1,2$ $b_2^{653} = 0,01$ $b_1^{693} = 0,7$ $b_2^{693} = 0,02$
$r_2 = \frac{k_2 C_{O_2}^{0,6} C_{C_4H_8}^{0,15}}{1 + b_2 C_{H_2O}}$	$k_2^{693} = 3,38 \cdot 10^{-7}$	—	130,0	Все концентрации выражены в % (об.)
$r_3 = k_3 C_{O_2}^{0,6}$	$k_3^{693} = 1,48 \cdot 10^{-7}$	—	159,2	
$r_i = k_i C_{O_2}$	—	6,3	46,0	$S_{\text{общ}} = 0,54 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельная поверхность носителя 0,33 м ² /г
	—	16,1	96,2	
$r_i = k_i C_{O_2}$	—	6,2	54,5	
	—	16,6	96,2	
$r_i = k_i C_{O_2}$	—	4,84	50,2	
	—	14,5	92,0	
$r_i = k_i C_{O_2}$	—	4,8	37,7	
	—	12,9	84,0	

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-4}$, Па	T , К
100	$\mu\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{1} \mu\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ $\mu\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + 10,5\text{O}_2 \xrightarrow{2} 8\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	СиO (1,5%) на силанте, модифицированный MoO ₃ и WO ₃	1	643—723
101	$n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{1} n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + 10,5\text{O}_2 \xrightarrow{2} 8\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	То же	1	643—723
102	$n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{1} n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{2} n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{др.}$ $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} + \frac{1}{2}\text{O}_3 \xrightarrow{3} n\text{-CHOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{др.}$ $n\text{-CHOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{4} \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{др.}$	Ацетат кобальта с добавкой бромида аммония (среда — уксусная кислота)	1	403—473
103	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{1} \text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{2} \text{C}_6\text{H}_4(\text{COCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	Стеарат кобальта	1	368—423
104	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{(A)} \text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{др.}$ $(\text{пиромеллотовый диагидрид})$	V—W на электрокорунде	1	678—738

Уравнение кинетики	k	$\ln k_e$	E° , кДж/моль	Примечание
$r_1 = k_1 C_{O_2}$	—	6,0	50,2	
	—	13,6	84,0	
$r_1 = k_1 C_{O_2}$	—	5,51	41,9	
	—	13,8	88,0	
$r_1 = k_1 C_{C_6H_{10}}^{0,5}$	—	8,68	53,3	$k_i = a_i^0 C_{Br^-} + b_i^0 C_{Co^{3+}} + d_i^0$
$r_2 = k_2 C_{C_6H_6O}^{0,5}$	—	10,86	60,3	$a_1^0 = 14 \cdot 10^6$
$r_3 = k_3 C_{C_6H_5O_2}^{0,5}$	—	16,86	87,6	$b_1^0 = 21 \cdot 10^6$
$r_4 = k_4 C_{C_6H_5O_2}^{0,5}$	—	14,26	73,0	$d_1^0 = -0,54 \cdot 10^6$
				$a_2^0 = 11 \cdot 10^7$
				$b_2^0 = 22 \cdot 10^7$
				$d_2^0 = -0,53 \cdot 10^7$
				$a_3^0 = 7 \cdot 10^{10}$
				$b_3^0 = 13 \cdot 10^{10}$
				$d_3^0 = -0,24 \cdot 10^{10}$
				$a_4^0 = 24 \cdot 10^8$
				$b_4^0 = 65 \cdot 10^8$
				$d_4^0 = -1,3 \cdot 10^8$
				Концентрация ацетата кобальта $2,73 \cdot 10^{-3}$ моль/л
$r_1 = k_1 C_{C_{10}H_{14}}$	$k_1^{388} = 3,4 \cdot 10^{-4}$	—	92,3	
$r_2 = k_2 C_{C_{10}H_{14}O}$	$k_2^{388} = 1,4 \cdot 10^{-4}$	—	113,3	
$r_1 =$ $= \frac{k_1 b_1 C_A C_{O_2}}{k_1 C_A + b_1 C_{O_2}}$	$k_1^{693} = 4,52 \cdot 10^{-4}$	—	33,6	$S_{общ} = 0,92 \text{ м}^2/\text{л}$
				$b_1^{693} =$
				$= 0,66 \cdot 10^{-4}$
				$Q_1 = 54,5$

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-4}$, Па	T, K
	$C_6H_5(CH_3)_4 + O_2 \xrightarrow{2} \text{---} \begin{array}{c} \diagup \\ \square \\ \diagdown \end{array} \text{O} + \Delta p.$ $C_6H_5(CH_3)_4 + O_2 \xrightarrow{3} \text{---} \begin{array}{c} \diagup \\ \square \\ \diagdown \end{array} \text{O} + \Delta p.$ $C_6H_5(CH_3)_4 + O_2 \xrightarrow{4} \text{---} \begin{array}{c} \diagup \\ \square \\ \diagdown \end{array} \text{O} + \Delta p.$ $C_6H_5(CH_3)_4 + O_2 \xrightarrow{5} \text{---} \begin{array}{c} \diagup \\ \square \\ \diagdown \end{array} \text{O} + \Delta p.$			
105	$C_6H_5(CH_3)_4 + O_2 \xrightarrow[Ag]{(A)} C_6H_5(C_2O_4)_2 + \Delta p.$ $C_6H_5(CH_3)_4 + O_2 \xrightarrow{2} \text{---} \begin{array}{c} \diagup \\ \square \\ \diagdown \end{array} \text{O} + \Delta p.$ $C_6H_5(CH_3)_4 + O_2 \xrightarrow{3} \text{---} \begin{array}{c} \diagup \\ \square \\ \diagdown \end{array} \text{O} + \Delta p.$ $C_6H_5(CH_3)_4 + O_2 \xrightarrow{4} \text{---} \begin{array}{c} \diagup \\ \square \\ \diagdown \end{array} \text{O} + \Delta p.$	$Ag - V_2O_5$ $(Ag/V = 3 : 1000)$	1	678—738

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	E , кДж/моль	Примечание
	$k_2^{693} = 2,43 \cdot 10^{-4}$	—	37,7	$b_2^{693} = 0,592 \cdot 10^{-8}$ $Q_2 = 142,5$
	$k_3^{693} = 1,64 \cdot 10^{-4}$	—	29,4	$b_3^{693} = 0,417 \cdot 10^{-8}$ $Q_3 = 33,5$
	$k_4^{693} = 8,1 \cdot 10^{-4}$	—	142,5	$b_4^{693} = 3,91 \cdot 10^{-8}$ $Q_4 = 113,3$
	$k_5^{693} = 6,4 \cdot 10^{-2}$	—	84,0	$b_5^{693} = 22,8 \cdot 10^{-8}$ $Q_5 = 71,2$
$r_i = \frac{k_i b_i C_A C_{O_2}}{k_i C_A + b_i C_{O_2}}$	$k_1^{708} = 0,33$	—	46,1	Значения k выражены в $\text{м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с})$, Q — в кДж/моль $b_1^{708} = 0,75 \cdot 10^{-8}$ $Q_1 = 63,0$
	$k_2^{708} = 0,68$	—	37,7	$b_2^{708} = 1,83 \cdot 10^{-8}$ $Q_2 = 126,0$
	$k_3^{708} = 0,98$	—	50,2	$b_3^{708} = 0,832 \cdot 10^{-8}$ $Q_3 = 54,3$
	$k_4^{708} = 50$	—	84,0	$b_4^{708} = 1,16 \cdot 10^{-8}$ $Q_4 = 100,5$

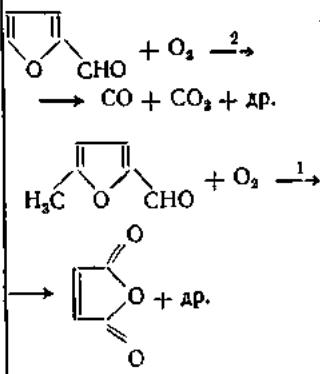
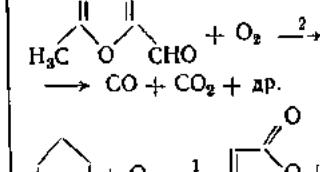
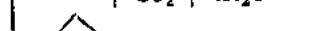
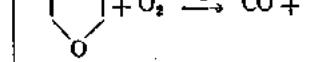
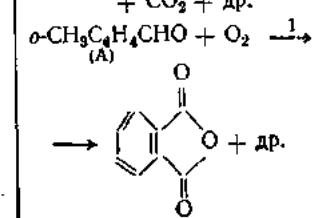
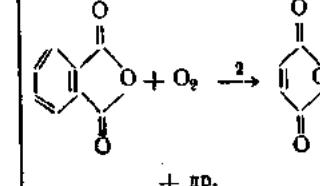
Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-6}$, Па	T, K
	$C_6H_5(CH_3)_4 + O_2 \xrightarrow{5} CO_2 + \text{др.}$			
106	$C_{10}H_8 + O_2 \xrightarrow{0}$  $\xrightarrow{} \text{др.}$	$V_2O_5 - K_2SO_4$	1	533—673
107	$CH_3OH + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{1} CH_2O + H_2O$ $CH_2O + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{2} CO + H_2O$	$Mo/Fe = 1,74 \pm 1,8$	1	473—603
108	$CH_3OH + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{} CH_2O + H_2O$	$Mo - Fe$	1	453—513
109	$CH_3OH \xrightarrow{1} CH_2O + H_2$ $CH_3OH + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{2} CH_2O + H_2O$ $CH_2O + O_2 \xrightarrow{3} CO_2 + H_2O$	Ag	1	800—840
110	$CH_3OH \xrightarrow{1} CH_2O + H_2$	Ag на Al_2O_3	1	723—873

Продолжение

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	$E, \text{кДж/моль}$	Примечание
	$k_6^{708} = 143,8$	—	67,0	$b_5^{708} = 2,94 \cdot 10^{-4}$ $Q_6 = 79,8$ Значения k выражены в $\text{l}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, Q — в кДж/моль
$r = \frac{kC_{\text{O}_2}}{1 + bC_{\text{np}}^2}$	—	22,33	115,0	$b = 0,9 \cdot 10^7 +$ $+ 2,0 \cdot 10^{12} \times$ $\times \exp(23750/T)$ Индекс «пр» — продукты реакции
$r_1 = \frac{k_1 C_{\text{CH}_3\text{OH}}}{1 + b_1 C_{\text{CH}_3\text{OH}} + b_2 C_{\text{H}_2\text{O}}}$	—	19,46	77,5	$S_{\text{общ}} = 3,9 \text{ м}^2/\text{г.}$ Эффективный радиус пор $\sim 2,4 \times$ $\times 10^{-12} \text{ м}$, $r, \frac{\text{ммоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$
$r_2 = \frac{k_2 C_{\text{CH}_3\text{O}}}{1 + b_3 C_{\text{CH}_3\text{OH}} + b_4 C_{\text{H}_2\text{O}}}$	—	0,64	15,1	$b_1 = 2,04 \times$ $\times \exp(325/T)$ $b_2 = 3,65 \times$ $\times 10^{-4} \times$ $\times \exp(4400/T)$ $b_3 = 1,13 \times$ $\times 10^{-5} \times$ $\times \exp(6400/T)$ $b_4 = 3,94 \times$ $\times 10^4 \times$ $\times \exp(4150/T)$ $S_{\text{общ}} = 3,6 \text{ м}^2/\text{г.}$
$r = \frac{kC_{\text{CH}_3\text{OH}}C_{\text{O}_2}}{1 + b_1 C_{\text{CH}_3\text{OH}} + b_3 C_{\text{H}_2\text{O}}} \times$ $\times \frac{1}{1 + b_2 C_{\text{O}_2}}$	$k^{493} = 7,2 \cdot 10^2$	—	73,8	$b_1^{493} = 1,53 \cdot 10^3$ $b_2^{493} = 5,07 \cdot 10^3$ $b_3^{493} = 1,67 \cdot 10^3$
$r_1 = k_1(1 - x)$	$k_1 = 5,2$	—	48,2	
$r_2 = k_2(1 - x)x_{\text{O}_2}^{0,5}$	$k_2 = 425$	—	18,0	
$r_3 = k_3 x_{\text{CH}_3\text{OH}}x_{\text{O}_2}$	$k_3 = 284$	—	79,2	
$r_4 = k_4 C_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$k_4^{723} = 1,83$	—	112,8	Диаметр зерна катализатора 0,2 мм. Псевдо- ожиженный слой

Номер по порт.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-3}$, Па	T, K
	$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{2} \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{3} \frac{1}{2}\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{4} \frac{1}{2}\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{CO}_2$			
111	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Mo—Fe	1	453—513
112	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{1} \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{2} \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{3} \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2}\text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{CH}_4$ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \xrightarrow{4} \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_6 + \frac{1}{2}\text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{CH}_4 + \text{др.}$	Ag (15%) на $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1	673—723
113	$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{n-C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Mo—Fe	1	453—513
114	$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{изо-C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Mo—Fe	1	455—515
115		V—Mo—P, промотированый Na и Ni на корунде	1	563—643
116		То же	1	563—643

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	$E,$ кДж/моль	Примечание
$r_2 = k_2 C_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{O}_2}^{0,5}$	$k_2^{723} =$ $= 4,16 \cdot 10^4$	—	64,2	
$r_3 = k_3 C_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$k_3^{723} = 4,0$	—	53,3	
$r_4 = k_4 C_{\text{CH}_3\text{O}}$	$k_4^{723} = 0,33$	—	56,0	
$r = \frac{k C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} C_{\text{O}_2}}{1 + b_1 C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + b_2 C_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1}{1 + b_3 C_{\text{O}_2}}$	$k^{673} = 8,8 \cdot 10^3$	—	62,5	$S_{\text{обш}} = 3,6 \text{ м}^2/\text{г}$ $b_1^{673} = 4 \cdot 10^3$ $b_2^{673} = 1,4 \cdot 10^3$ $b_3^{673} = 3,1 \cdot 10^3$
$r_1 = k_1 C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ $r_2 = k_2 C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} C_{\text{O}_2}^{0,5}$	$k_1^{673} = 6,5$ $k_2^{673} = 800$	—	41,5 120,0	Значение k_2^{673} выражено в $\frac{\text{см}^{4/3}}{\text{с} \cdot \text{моль}^{-1/2}}$
$r_3 = k_3 C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	$k_3^{673} = 2,0$	—	45,6	
$r_4 = k_4 C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}}$	$k_4^{673} = 0,4$	—	30,6	
$r = \frac{k C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{1 + b_1 C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + b_2 C_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{C_{\text{O}_2}}{1 + b_3 C_{\text{O}_2}}$	$k^{673} = 4,72 \cdot 10^3$ $k^{673} = 15,0$	—	67,0 74,0	b_1, b_2, b_3 — ад- сорбционные ко- эффициенты
$r_1 = k C_{\text{O}_2}$	$k_1^{563} =$ $= 0,22 \cdot 10^{-4}$	—	172,0	Химический со- став малопористого корунда [в % (масс)]: Al_2O_3 — 96,7; Na_2O — 0,38; SiO_4 — 2,4; K_2O — 0,23; Fe_2O_3 — 0,14
$r_2 = k_2 C_{\text{O}_2} C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}}^{0,4}$	$k_2^{563} =$ $= 0,81 \cdot 10^{-4}$	—	117,6	
$r_1 = k_1 C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}}^{0,5} C_{\text{O}_2}^{0,7}$	$k_2^{603} =$ $= 2,05 \cdot 10^{-4}$	—	142,5	$S_{\text{обш}} = 0,02 \pm$ $\pm 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-6}$, Па	T , К
				
117		V-Wo-P, промотированный Na и Ni на корунде	1	563—643
				
118	 	То же	1	543—643
119	 	V_2O_5	1	653—773

Продолжение

Уравнение кинетики	k	$\ln k_a$	$E,$ кДж/моль	Примечание
$r_2 = k_2$	$k_2^{603} =$ $= 1,28 \cdot 10^{-7}$	—	89,5	
$r_1 = k_1 C_{O_2}^{0,8}$	$k_1^{603} =$ $1,0 \cdot 10^{-6}$	—	138,5	
$r_2 = k_2 C_{C_6H_{12}O_2}^{0,4} C_{O_2}^{0,3}$	$k_2^{603} =$ $= 0,64 \cdot 10^{-6}$	—	100,5	
$r_1 = k_1 C_{C_6H_{12}O_2}^{0,8} C_{O_2}^{0,1}$	$k_1^{603} = 0,0134$	—	59,0	$S_{\text{общ}} = 0,8 \text{ м}^2/\text{г}$ $C_{O_2} =$ $= 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$
$r_2 = k_2 C_{C_6H_{12}O_2}^{0,5} C_{O_2}^{0,1}$	$k_2^{603} = 0,0057$	—	—	
$r_2 =$ $= \frac{k C_A}{1 + b C_{C_6H_{12}O_2}}$	—	-1,2	68,0	$r_2, \frac{\text{моль}}{\text{г} \cdot \text{с}}$ Концентрация (в моль/л): $C_{O_2} \approx 10^{-2}$; $C_{H_2O} \approx 10^3$; $C_A \approx 10^{-2}$ b — адсорбционный коэффициент
	—	11,92	174,5	

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-3}$, Па	T, K
	$\text{O} \\ \\ \text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{3} \text{CO} +$ $+ \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{др.}$ $\text{O} \\ \\ \text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{4} \text{CO} + \text{CO}_2 +$ $+ \text{H}_2\text{O} + \text{др.}$ $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO} + \text{O}_2 \xrightarrow{5}$ $\longrightarrow \text{O} \\ \\ \text{O} + \text{др.}$ $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO} + \text{O}_2 \xrightarrow{6}$ $\longrightarrow \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{др.}$			

14.7. Реакции

120	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{1} \text{CO} + 3\text{H}_2$	Ni (фольга, 0,03 мм)	1	743—973
-----	---	----------------------	---	---------

Продолжение

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	$E, \text{ кДж/моль}$	Примечание
	—	2,613	47,7	
	—	10,07	156,0	
	—	-2,03	78,4	
	—	8,47	134,0	

с участием воды

$r =$ $= \frac{k_1 p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}} + t_2 p_{\text{H}_2}^2 + t_3 p_{\text{H}_2}^3} \cdot \left(1 - \frac{1}{K} \cdot \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$	$k_1, \frac{\text{см}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па}}$	$49,3 - 3 \ln T$	141,5	$K^{303} =$ $0,0364 \cdot 10^{10} \text{ Па}$ $t_2 =$ $= 8,12 \cdot 10^3 T^{-2} \cdot$ $\exp(9760/T)$ $t_3 =$ $= 1,82 \cdot 10^7 T^{-6,5} \cdot$ $\exp(23350/T)$
--	--	------------------	-------	---

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-3}$, Па	T , К
121	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 93\%$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 7\%$	1	663—753
122	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	1	630—670
123	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{1} \text{CH}_3\text{CHO}$ $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{2} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO} \xrightarrow{3} \text{C}_6\text{H}_{10} + \Delta p.$	Фосфаты Cd и Ca	1	623—663
124	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3	1	688
125	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3	1	593—763
126	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OH} \xrightarrow{1} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \xrightarrow{2} 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	I) Al_2O_3 II) $\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\%$, $\text{SiO}_2 - 50\%$ III) $\text{Al}_2\text{O}_3 - 16\%$, $\text{SiO}_3 - 84\%$	1	623—748

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	$E, \text{кДж/моль}$	Примечание
$r = -$ $= \frac{kp_{H_2}b_{CO} - K_p^{-1}p_{CO}p_{H_2}}{b_{H_2} + p_{CO}}$	$k^{723} = 1,05 \cdot 10^5 \frac{1}{\text{с} \cdot \text{Па}}$	—	142,5	$S_{\text{общ}} = 20,8 \text{ м}^2/\text{г}$ $K_p^{723} = 7,69$ $b^{723} = 0,463$ $Q = 36,9 \text{ кДж/моль}$
$r = kp_{C_2H_2}$	—	11,66	96,4	
$r_1 = k_1 C_{C_2H_2}$	—	13,25	63,8	
$r_2 = k_2 C_{CH_3CHO}$	—	7,95	45,25	
$r_3 = k_3 C_{C_2H_4O}$	—	11,9	59,5	
$\frac{k}{n_0} = - \frac{\beta + 1}{\beta} \cdot \ln(1 - x)$	$k_{698} = 3,54 \cdot 10^{-4}$	—	—	n_0 — скорость подачи исходного вещества; γ — мольное соотношение C_2H_4/C_2H_4OH ; a — постоянная $\beta = 1,08$
$k =$ $= \frac{ab_{C_2H_4OH}}{1 + \gamma(1 + b_{C_2H_4}) + b_{C_2H_4OH}}$				$b_{H_2O} = 6,5$ $b_{C_2H_4} = 0,06$ $b_{C_2H_4OH} = 35,0$
$r =$ $= \frac{kb_1p_{C_2H_4OH}}{1 + b_1p_{C_2H_4OH} + b_2p_{H_2O}}$	$k, \frac{\text{ммоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	17,67	126,5	$S = 250 \text{ м}^2/\text{г}$ $b_1 = 2,3 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(17/T)$ $b_2 = 6,9 \cdot 10^{-15} \cdot \exp(18,5/T)$
$k = n_0 [-x - \ln(1 - x)]$	I) $k_1 = 3,7 \cdot 10^{-6}$ II) $k_2 = 2,3 \cdot 10^{-5}$ III) $k_1 = 2,05 \cdot 10^{-6}$ IV) $k_2 = 1,485 \cdot 10^{-6}$ V) $k_1 = 0,9 \cdot 10^{-5}$ VI) $k_2 = 6,93 \cdot 10^{-5}$	—	61,6 59,5 62,0 60,0 61,0 60,9	Значения k_1 даны при 723 К, k_2 — при 698 К n_0 — скорость подачи исходного вещества, моль/с

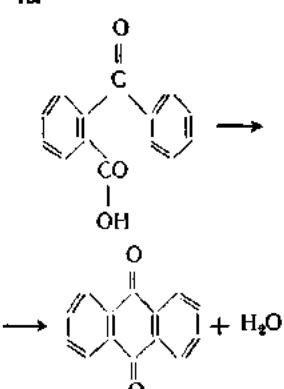
Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-4}$, Па	T, K
127	$2C_2H_5OH \xrightleftharpoons[2]{\quad} (C_2H_5)_2O + H_2O$	Al_2O_3	1	498—573
128	$\text{изо-}C_3H_7OH \longrightarrow C_3H_6 + H_2O$	$Al_2O_3 + SiO_2$ (кианит)	1	533—623
129	$\text{изо-}C_3H_7OH \xrightarrow{1} C_3H_6 + H_2O$ $\text{изо-}C_3H_7OH \xrightarrow{2} (CH_3)_2CO + H_2$	La_2O_3	1	627—691

Уравнение кинетики	k	$\ln k$	$E, \text{кДж/моль}$	Примечание
$n_0 \frac{dx}{dt} =$ $= \frac{4k'_1 b_1^2 (1-x)^2}{b_3^2 x^2} - \frac{k_2 b_2 b_3 x^2}{b_3^2 x^2}$ $k'_1 = \frac{k_1 b_1^2}{b_3^2} l$ $k'_2 = \frac{k_2 b_2 b_3}{b_3^2} l$	$k'_1 = 2,14 \cdot 10^{-6}$ $k'_2 = 0,39 \cdot 10^{-6}$	— —	95,0 14,68	Значения k'_1 и k'_2 даны при 573 К l — длина реакционной зоны; b_1 , b_2 , b_3 — адсорбционные коэффициенты C_2H_5OH , $C_2H_5OC_2H_5$ и H_2O , соответственно; n_0 — скорость подачи исходного вещества
$\frac{n_0 dx}{S_0 dt} =$ $= \frac{k (1-x)^2}{1 + D_1 x + D_2 x^2}$	$k^{623} =$ $= 0,187 \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$	—	120,5	n_0 — скорость подачи исходного вещества; S_0 — поверхность катализатора, приходящаяся на единицу длины слоя l ; D_1 , D_2 — постоянные
$k = (b_2 + vb_3) \cdot V_1$ $\ln \frac{V_1}{V_1 - \frac{m}{v}} =$ $- (b_2 + vb_3 - 1) \cdot$ $\cdot \frac{r}{v}$	—	6,81	60,0	b_3 — адсорбционный коэффициент C_3H_8 или C_3H_8O ; b_2 — адсорбционный коэффициент H_2O или H_2 ; $v = 1$; $V_1 = 1,765 \text{ мл/с}$ — скорость подачи сырья; m — количество сырья, прореагировавшего в единицу времени, мл/с
		13,3	99,0	Объем катализатора 26,0 мл $r, \text{мл/с}$ $b_{C_3H_8}^{624} = 1,52$ $b_{C_3H_8}^{679} = 0,32$ $b_{H_2O}^{622} = 10$ $b_{H_2O}^{691} = 3,04$ $b_{C_3H_8O}^{628} = 5,91$ $b_{C_3H_8O}^{691} = 2,8$ $b_{H_2}^{627} = 0,06$ $b_{H_2}^{683} = 0,52$

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-4}$, Па	T, K
130	$\text{изо-}C_3H_7SO_4H + H_2O \xrightleftharpoons[2]{1} \text{изо-}C_3H_7OH + H_2SO_4$	H_2SO_4	1	333—363
131	$\begin{array}{c} O \\ \\ O-CO \\ \\ CH_3 \end{array} + 2H_2O \xrightarrow{1} \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH} + H_2CO_3$ $\begin{array}{c} O \\ \\ O-CO \\ \\ CH_3 \end{array} + 2H_2O \xrightarrow{2} \text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH} + H_2CO_3$	I) K_2CO_3 (Na_2CO_3) II) $KHCO_3$ $(NaHCO_3)$	1	343—373
132	$C_6H_6 + (12 - n) H_2O \longrightarrow nCO + (6 - n) CO_2 + (15 - n) H_2$	Rh (0,6%) на $\gamma\text{-Al}_2O_3$	1	673—753
133	$\begin{array}{c} H_3C & CH_3 \\ & \diagdown \\ & O \\ & \diagup \\ & O \end{array} + H_2O \xrightarrow{1} \sum C_6H_9OH + CH_2O + \Delta p.$ $\begin{array}{c} H_3C & CH_3 \\ & \diagdown \\ & O \\ & \diagup \\ & O \end{array} \xrightarrow{2} C_6H_6 + 2CH_2O + \Delta p.$ $C_6H_6OH \xrightarrow{3} C_6H_6 + H_2O$	$Ca_3(PO_4)_2$	1	523—643

Продолжение

Уравнение кинетики	k	$\ln k_a$	E_a , кДж/моль	Примечание
$r = k_1 C_{C_2H_5SO_4H} \cdot C_{H_2O} - k_2 C_{H_2SO_4} \cdot C_{C_2H_5OH}$	—	24,7 — A 23,93 — A	110,0 110,0	$A = 25,5 H_2O$ $H_0 = -0,36 + 0,626 C_{C_2H_5OH} - (0,42 + 0,094 \cdot C_{C_2H_5OH}) \cdot [C_{H_2SO_4} + (0,08 + 0,17 \cdot C_{C_2H_5OH}) \cdot C_{C_2H_5SO_4H}]$
$r = k C_{\text{кат}} C_{\text{ак}} C_{H_2O}$	—	I.I) 28,39 II.I) 31,45	27,5 27,5	Растворитель — гликоль Индексы: «кат» — катализатор; «ак» — алкиденкарбонат
	—	I.2) 29,11 II.2) 31,19	27,5 27,5	
$r = \frac{k}{1 + 5,94 \frac{p_{CO}}{p_{C_2H_4}}}$	$k^{673} = 0,0518$ Па · кмоль с · г	—	147,0	Предполагается адсорбция H_2O на Al_2O_3
$r_1 = \frac{k_1 C_{\text{ДМД}} C_{H_2O}}{C_{H_2O} + 20(C_{\text{ДМД}})_0}$	—	13,1	51,5	Данные приведены для пассивированного катализатора. Активность катализатора зависит от степени закоксовывания и срока службы ДМД — диметилдиоксан Индекс «0» — начальные условия
$r_2 = \frac{k_2 C_{\text{ДМД}} C_{H_2O}}{C_{H_2O} + 20(C_{\text{ДМД}})_0}$	—	12,4	60,0	
$r_3 = k_3 C_{C_2H_5OH}$	—	20,2	75,5	

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-4}$, Па	T, К
134	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{4} \text{побочные продукты}$ $\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{5} \text{побочные продукты}$ 	H_2SO_4 (98–99%)	1	298–370

14.8. Реакции

135	$2\text{H}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,147– 0,855	457–575
136	$2\text{H}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CuO}-\text{ZnO}$	40–55	493–533
137	$2n\text{H}_2 + n\text{CO} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1 \div 20$)	$\text{FeO} - 32,8\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 63,4\%$ $(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{V}_2\text{O}_5, \text{SiO}_2) - 2,89\%$ $\text{K}_2\text{O} - 0,53\%$	20–200	433–473
138	$9n\text{H}_2 + n\text{CO} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100 : 2$	70–200	408–438
139	$9n\text{H}_2 + n\text{CO} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$	$100\text{Fe}_3\text{O}_4 - 2\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,8\text{V}_2\text{O}_5 - 1,0\text{K}_2\text{O}$	70–200	408–438
140	$9n\text{H}_2 + n\text{CO} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$	$100\text{Fe}_3\text{O}_4 - 5\text{Al}_2\text{O}_3$	70–200	408–438
141	$9n\text{H}_2 + n\text{CO} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{CO}$	$100\text{Fe}_3\text{O}_4 - 1,0\text{K}_2\text{O}$	70–200	408–438

Продолжение

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	$E, \text{кДж/моль}$	Примечание
$r_4 = k_4 C_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}}$	—	13,3	58,6	Побочные продукты: пираны, гексадиены, кокс и т. п.
$r_5 = k_5 C_{\text{C}_4\text{H}_8}$	—	33,2	168,0	
$r = k C_{\text{H}_2\text{B}}$	—	27,25	102,5	Индекс «и. в» — исходное вещество
с участием CO и CO ₂				
$r =$ $= k \frac{C_{\text{H}_2} C_{\text{CO}}^{0,6}}{C_{\text{CH}_3\text{OH}}}$	—	50,2	134,0	$C_{\text{H}_2} =$ = 6,1 моль/м ³
$r =$ $= k \frac{C_{\text{CO}}^{0,5} C_{\text{H}_2}}{C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,66}}$	—	20,44	95,0	$\rho_{\text{H}_2} =$ = (28 ± 38) · 10 ⁵ Па
$r = k C_{\text{H}_2}^{0,7}$	—	7,05	96,2	$r, \frac{\text{моль CO}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$
$r = k p_{\text{H}_2}^{0,69}$	—	7,48	83,0	$C_{\text{CO}} = 10\% \text{ (об.)}$
$r = k p_{\text{H}_2}^{0,6}$	—	9,12	94,2	$r, \frac{\text{моль CO}}{\text{г} \cdot \text{с}}$
$r = k p_{\text{H}_2}^{0,63}$	—	8,0	90,0	
$r = k p_{\text{H}_2}^{0,62}$	—	7,9	104,0	

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-4}$, Па	T, K
142	$H_2 + CO_2 \longrightarrow CO + H_2O$	—	1	823—1523
143	$H_2 + CO_2 \xrightleftharpoons[2]{1} CO + H_2O$	—	1	1173—1373
144	$H_2O + CO \longrightarrow CO_2 + H_2$	— 1,0ZnO — 0,24 Cr ₂ O ₃ — — 0,24 CuO	1	423—498
145	$C_2H_4 + CO + H_2 \xrightarrow{1} C_2H_6O$ $C_3H_6O + H_2 \xrightarrow{2} C_3H_7OH$ $C_3H_6O + CO + H_2 \xrightarrow{3} C_3H_7OCOOCH$ $C_3H_6O + C_3H_6O \xrightarrow{4} \text{димеры}$ $2C_2H_4 + CO + H_2 \xrightarrow{5} (C_2H_5)_2CO$ $C_3H_6O + 2C_3H_7OH \xrightarrow{6} \text{ацеталь}$	HCo(CO) ₄	300	393—433
146	$CH_3CH=CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow{1} CH_3CH_2CH_2CHO$ $CH_3CH=CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow{2} \text{изо-}C_4H_6O$ $\mu\text{-}C_4H_6O + H_2 \xrightarrow{3} \mu\text{-}C_4H_6OH$ $\text{изо-}C_4H_6O + H_2 \xrightarrow{4} \text{изо-}C_4H_6OH$ $\mu\text{-}C_4H_6O + CO + H_2 \xrightarrow{5} \mu\text{-}C_4H_6COOCH$ $\text{изо-}C_4H_6O + CO + H_2 \xrightarrow{6} \text{изо-}C_4H_6COOCH$ $\mu\text{-}C_4H_6O + \mu\text{-}C_4H_6O (\text{или}$ $\text{изо-}C_4H_6O) \xrightarrow{7} \text{продукты конденсации}$	HCo(Co) ₄	300	388—455

Уравнение кинетики	<i>k</i>	ln <i>k</i> ₀	<i>E</i> , кДж/моль	Примечание
$r = k C_{CO} C_{H_2}^{0.5}$	$k_1, \frac{см^{1.5}}{\text{моль}^{0.5} \cdot \text{с}}$	32,9	320,0	
$r = k_1 \frac{C_{CO} C_{H_2}^{0.5}}{1 + 24 C_{H_2}}$	$k_1, \frac{J^{0.6}}{\text{моль}^{0.5} \cdot \text{с}}$	1) 29,3 2) 30,55	325,0 308,0	
$-k_2 \frac{C_{H_2} O C_{H_2}^{0.5}}{1 + 24 \frac{C_{H_2}}{C_{CO}}}$				
$r = \frac{k C_{H_2} O C_{CO}}{AC_{H_2} O + C_{CO}}$	—	27,09	112,5	$S_{\text{общ}} =$ $= 18,9 + 35,9 \frac{1}{T}$ $A = 2,5 \cdot 10^8 \cdot$ $\exp(-10750/T)$
$r_1 = k_1 C_{C_2H_4}$	—	22,6	96,5	$\rho_{CO}/\rho_{H_2} = 1 : 1$
$r_2 = k_2 C_{C_2H_4O}$	—	23,8	122,0	Все значения констант приведены к 0,1% (масс.) кобальта. Зависимость скоростей реакций от концентрации катализатора прямо пропорциональная (за исключением r_6)
$r_3 = k_3 C_{C_2H_4O}$	—	17,6	100,5	
$r_4 = k_4 C_{C_2H_4O}$	—	6,2	58,6	
$r_5 = k_5 C_{C_2H_4}$	—	18,3	96,5	
$r_6 =$ $= k_6 C_{C_2H_4O} C_{C_2H_4OH}$	—	7,8	63,0	Величины k_6, k_9, k_{12} от концентрации $HCo(OH)_4$ зависят мало
$r_7 = k_7 C_{C_2H_4}$	—	15,3	75,5	Растворитель — толуол
$r_8 = k_8 C_{C_2H_4}$	—	19,1	92,0	Исследование основной реакции проводилось в проточном реакторе интегрального типа
$r_9 = k_9 C_{C_2H_4O}$	—	23,7	126,0	
$r_{10} = k_{10} C_{C_2H_4O}$	—	28,3	140,0	
$r_{11} = k_{11} C_{C_2H_4O}$	—	17,6	104,6	
$r_{12} = k_{12} C_{C_2H_4O}$	—	13,2	88,0	
$r_{13} = k_{13} C_{C_2H_4O}$	—	1,8	46,1	

Номер по пор	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-3}$, Па	T, К
147	$\text{изо-}C_4H_8O + n-C_4H_8O \text{ (или)}$ $\text{изо-}C_4H_8O \xrightarrow{8} \text{продукты}$ конденсации $n-C_4H_8O + 2C_4H_8OH \xrightarrow{9} \text{}$ $\longrightarrow n-C_4H_8(OC_4H_8)_2 +$ $+ H_2O$ $\text{изо-}C_4H_8O + 2\text{изо-}C_4H_8OH \xrightarrow{10} \text{}$ $\longrightarrow C_4H_8(OC_4H_8)_2 + H_2O$ $n-C_4H_8O + 2\text{изо-}C_4H_8OH \xrightarrow{11} \text{}$ $\longrightarrow \text{ацеталь}$ $n-C_4H_8O + 2n-C_4H_8OH \xrightarrow{12} \text{}$ $\longrightarrow \text{ацеталь}$ $C_3H_6 + H_2 \xrightarrow{13} C_3H_8$ $\text{изо-}C_4H_8 + CO + H_2 \xrightarrow{1} \text{}$ $\longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2CHO$ $\text{изо-}C_4H_8 + CO + H_2 \xrightarrow{2} \text{}$ $\longrightarrow (CH_3)_3C-CHO$ $\text{изо-}C_4H_8 + H_2 \xrightarrow{3} C_4H_{10}$ $(CH_3)_2CHCH_2CHO + H_2 \xrightarrow{4} \text{}$ $\longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$ $(CH_3)_2CHCH_2CHO + CO + H_2 \xrightarrow{5} \text{}$ $\longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2CH_2OOCH$ $RHO + 2ROH \xrightleftharpoons[7]{}$ $\text{O}-R$ $\text{R} \text{ } \diagup \text{ } \diagdown \text{ }$ $\text{O}-R$ $\text{148} \quad CH_2=CHCH=CH_2 + CO +$ $+ H_2O \xrightarrow{1} \text{}$ $CH_3CH=CHCH_2COOH$ $CH_3CH=CHCH_2COOH +$ $+ CO + H_2O \xrightarrow{2} \text{}$ $\longrightarrow \sum C_4H_8(COOH)_2$	HCo(CO) ₄	300	388—450
		HCo (Co) ₄	$p_{CO} \leq 200$ $p_{CO} =$ $= 300 \div 350$ $p_{CO} \geq 400$ $p_{CO} \leq 80$ $p_{CO} =$ $= 100 \div 150$ $p_{CO} \geq 500$	393—433

Уравнение кинетики	ρ	$\ln k_a$	E_a , кДж/моль	Примечание
$r_8 = k_8 C_{C_4H_8O}$	—	-3,23	29,4	
$r_9 = k_9 C_{C_4H_8O} \cdot C_{C_4H_8OH}$	—	-2,9	31,5	
$r_{10} = k_{10} C_{C_4H_8O} \cdot C_{C_4H_8OH}$	—	0,92	45,6	
$r_{11} = k_{11} C_{C_4H_8O} \cdot C_{C_4H_8OH}$	—	-2,9	31,5	
$r_{12} = k_{12} C_{C_4H_8O} \cdot C_{C_4H_8OH}$	—	0,9	45,6	
$r_{13} = k_{13} C_{C_4H_8}$	—	31,8	150,0	
$r_1 = k_1 C_{C_4H_8}$	—	16,9	84,0	
$r_2 = k_2 C_{C_4H_8}$	—	18,1	100,5	
$r_3 = k_3 C_{C_4H_8}$	—	25,9	126,0	
$r_4 = k_4 C_{C_4H_8O}$	—	29,6	138,5	
$r_5 = k_5 C_{C_4H_8O}$	—	18,6	100,5	
$r_6 = k_6 C_{ROH} C_{RHO}$	—	6,5	52,5	
$r_7 = k_7 C_{R(OR)_2}$	—	31,9	147,0	
$r_1 = k_8 C_k C_6 C_{H_2O}^{-0,7} p_{CO}$	—	19,55	148,0	C_k — концентрация карбонилов Со, г-атом/л; C_b , C_p — концентрации бутадиена и 3-пентеновой кислоты, соответственно, моль/л Среда — пиридин
$r_1 = k_9 C_k C_6 C_{H_2O}^{-0,7}$	—	36,56	148,0	
$r_1 = k_1 C_k C_6 C_{H_2O}^{-0,7} \cdot p_{CO}^{-1}$	—	54,15	148,0	
$r_2 = k_2 C_k C_6 C_{H_2O}^{-0,6} p_{CO}$	—	24,2	182,0	
$r_2 = k_2 C_k C_6 C_{H_2O}^{-0,6}$	—	40,3	182,0	
$r_2 = k_2 C_k C_p \cdot C_{H_2O}^{-0,6} p_{CO}^{-1}$	—	57,6	182,0	

Номер по пор	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-6}$, Па	T , К
149	$C_6H_{12} + CO + H_2 \xrightarrow{1} C_7H_{14}O$ $C_7H_{14}O \xrightarrow{2} \text{побочные продукты}$	HCo(CO) ₄	280	393—453
150	$\sum_{n=11}^{14} C_nH_{2n} + CO + H_2 \xrightarrow{1} \sum_{n=11}^{14} C_{n+1}H_{2n+2}O$ $\sum_{n=11}^{14} C_{n+1}H_{2n+2}O \xrightarrow{2} \text{побочные продукты}$	HCo(CO) ₄	290	393—453

14.9. Реакции

151	$C_3H_6 + NH_3 + 1,5O_2 \xrightarrow{1} H_2C=CHCN + 3H_2O$ $C_3H_6 + O_2 \xrightarrow{2} H_2C=CHCHO + H_2O$	Bi/Mo = 1 : 1	1	683—773
152	$изо-C_4H_8 + NH_3 + 1,5O_2 \xrightarrow{1} C_4H_5N + 3H_2O$ $изо-C_4H_8 + NH_3 \xrightarrow{2} CH_3CN + \text{др.}$ $изо-C_4H_8 + NH_3 \xrightarrow{3} HCN + \text{др.}$ $изо-C_4H_8 + 6O_2 \xrightarrow{4} 4CO_2 + 4H_2O$	Bi—Mo—W, модифицированный SiO ₂	1	693—743
153	$μ-C_6H_4(CH_3)_2 + 3O_2 + 2NH_3 \xrightarrow{1} C_6H_4(CN)_2 + 6H_2O$ $C_6H_4(CH_3)_2 + 1,5O_2 + NH_3 \xrightarrow{2} CH_3C_6H_4CN + 3H_2O$ $C_6H_4(CH_3)_2 + 8,5O_2 + 4NH_3 \xrightarrow{3} 4CO_2 + 9H_2O + 4HCN$ $CH_3C_6H_4CN + 1,5O_2 + NH_3 \xrightarrow{4} C_6H_4(CN)_2 + 3H_2O$	V ₂ O ₅ — 6%, MoO ₃ — 2%, Al ₂ O ₃ — 92%	1	625

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	E , кДж/моль	Примечание
$r_1 = k_1 C_{C_6H_{12}}$	—	22,6	90,0	Рассматривается суммарное превращение олефинов C_6 без учета их изомеризации
$r_2 = k_2 C_{C_nH_{2n}O}$	—	24,1	112,0	
$r_1 = k_1 C_{C_nH_{2n}}$	—	16,06	95,0	В качестве побочных продуктов образуются спирты, димеры, тримеры и т. д.
$r_2 = k_2 C_{C_{n+1}H_{2n+2}O}$	—	19,8	121,0	
с участием NH_3				
$r_t = k_t p_{C_2H_4}$ при $p_{O_2} > p_{O_2}^{\text{мин}} = 0,4 \cdot 10^4$ Па (723 K)	—	12,83	67,0	Значения параметров даны для 1 г каталитической активной массы
	—	11,5	65,0	Индекс «мин» — минимальное значение
$r_t = k_t p_{C_4H_8}$	—	7,93	50,2	
	—	3,21	33,5	
	—	3,0	21,0	
	—	4,08	41,9	
$r_t = k_t p_{C_4H_{10}}$ при $p_{O_2} > p_{O_2}^{\text{мин}} = 0,1 \cdot 10^6$ Па и $p_{NH_3} > p_{NH_3}^{\text{мин}} = 0,5 \cdot 10^4$ Па (645 K)	$k_t, \frac{\text{ммоль}}{\text{кг} \cdot \text{с}}$	16,92	104,0	Индекс «мин» — минимальное значение
		4,22	30,2	
		14,04	97,0	
		13,9	96,4	

Номер по порядку	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-4}$, Па	T , К
	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN} + 8\text{O}_2 +$ $+ \text{NH}_3 \xrightarrow{5} 6\text{CO}_2 +$ $+ 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCN}$			

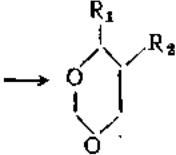
14.10. Другие

154	<p>Процесс синтеза диметилдиксана из изобутилена и формальдегида</p> $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{1} (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{2} (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{3} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{4} (\text{CH}_3)_3\text{COH}$ $(\text{CH}_3)_3\text{COH} \xrightarrow{5} \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{6} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{7} (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{8} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{9} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 \xrightarrow{10} (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{11} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{12} \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{13} \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$	H_2SO_4 (0,5–2%)	10–15	333–373
-----	---	----------------------------------	-------	---------

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	$E,$ «Дж/моль	Примечание
		15,84	121,7	

реакции

$r_1 = k_1 \beta C_{C_4H_8} \cdot C_{CH_3O}$	$k_{t_1} \frac{m^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$	18,24	78,3	<p>Все константы k_t приведены к $H_0 = 0$. Определяемое значение k равно:</p> $k = \frac{k_t}{10^{-H_0}}$ $H_0 = 0,85 - \lg C_{H_2SO_4}$ <p>β — коэффициент распределения изобутилена; $C_{C_4H_8}$ — концентрация изобутилена в органической фазе $C_6H_{12}O_2$ — диметилдиксан</p>
$r_2 = k_2 \beta C_{C_4H_8} \cdot C_{CH_3O}$		20,51	97,0	
$r_3 = k_3 \beta C_{C_4H_8} \cdot C_{CH_3O}$		22,06	97,6	
$r_4 = k_4 \beta C_{C_4H_8}$		23,9	97,0	
$r_5 = k_5 C_{(CH_3)_2COH}$		35,0	129,5	
$r_6 = k_6 C_{C_6H_{12}O_2} \cdot C_{CH_3O}$		28,66	100,0	
$r_7 = k_7 C_{C_6H_{12}O_2}$		28,13	101,5	
$r_8 = k_8 C_{C_6H_{12}O_2}$		30,74	114,5	
$r_9 = k_9 C_{C_6H_{12}O_2}$		31,24	106,0	
$r_{10} = k_{10} C_{C_6H_{12}O_2}$		16,32	75,0	
$r_{11} = k_{11} C_{C_6H_{12}O_2}$		16,79	66,5	
$r_{12} = k_{12} C_{C_6H_{12}O_2} \cdot C_{CH_3O}$		28,17	95,6	
$r_{13} = k_{13} C_{C_6H_{12}O_2} \cdot C_{CH_3O}$		28,34	95,6	

Номер по пор	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-4}$, Па	T, K
	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{14} \text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
	$2\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{15} \text{CH}_2(\text{OC}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$			
	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{16} \text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{17} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$			
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH} \xrightarrow{18} (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$			
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{19} (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$			
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{20} \text{C}_5\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$			
155	$\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_2 + 2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow$ 	H_2SO_4	1	333—383
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{1} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{2} \text{n-C}_5\text{H}_{10} + 2\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{3} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CH}_2 + 2\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{4} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{5} (\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{6} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + 2\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{7}$			

Уравнение кинетики	k	$\ln k_0$	E , кДж/моль	Примечание
$r_{14} = k_{14} C_{C_6H_{14}O_2} \cdot C_{CH_2O}$	$k_{14}^{343,5} = 0,00061$	—	—	$C_6H_{14}O_2$ — положение групп 1, 3, 4 $C_2H_4O_2$ — 4,4-диметил-5-гидроксизметил-1,3-диоксан
$r_{15} = k_{15} C_{C_6H_{14}O_2} \cdot C_{CH_2O}$		22,66	79,6	$C_6H_{14}O_2$ — 4-метил-4-гидроксизопропиил-1,3-диоксан
$r_{16} = k_{16} C_{C_6H_{14}O_2} \cdot C_{CH_2O}$	$k_{16}^{343,5} = 0,001$	—	—	$C_6H_{14}O_2$ — 5-гидроксизопропиил-1,3-диоксан
$r_{17} = k_{17} C_{C_6H_{14}O} \cdot C_{CH_2O}$	—	28,26	104,5	
$r_{18} = k_{18} C_{C_6H_{14}O}$	$k_{18}^{373} = 0,46$	—	65,0	
$r_{19} = k_{19} C_{C_6H_{14}O}$	$k_{19}^{373} = 0,155$	—	71,5	
$r_{20} = k_{20} C_{C_6H_{14}O}$	$k_{20}^{373} = 0,012$	—	111,0	
$r_i = k_i C_{CH_2O} C_{\text{ол}}$				<p>Все константы k_i приведены к $h_0 = 1$ (при 343 К)</p> <p>$H_0 = -\lg h_0$</p> <p>Определяемое значение k равно</p> <p>$k = k_i h_0$</p> <p>Индекс «оль» — олефин</p>
	$k_1 = 0,23 \cdot 10^{-5}$	—	85,0	
	$k_2 = 0,6 \cdot 10^{-6}$	—	90,1	
	$k_3 = 0,32 \cdot 10^{-6}$	—	97,5	
	$k_4 = 0,276 \cdot 10^{-6}$	—	106,5	
	$k_5 = 1,1 \cdot 10^{-6}$	—	73,0	
	$k_6 = 1,6 \cdot 10^{-6}$	—	82,6	
	$k_7 = 0,34 \cdot 10^{-4}$	—	95,5	

Номер по пор.	Уравнение реакции	Катализатор	$P \cdot 10^{-6}$, Па	T , К
156	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + 2\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{8} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + 2\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{9}$ $\text{цис-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + 2\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{10}$ $\text{транс-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + 2\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{11}$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3 + 2\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{12}$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 + 2\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{13}$	Анионитная смола АВ-17-8	1	293—323
157	$\text{CH}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_6(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CHO} \xrightarrow{(A)} + \text{OH}^- \xrightarrow{1} \text{C}_3\text{H}_6(\text{CH}_2\text{OH})_3 \xrightarrow{(B)}$ $+ \text{HCOO}^-$ $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}^- \xrightarrow{2} \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCOO}^-$	СeO на пемзе	1	548—648
158	$2\text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow$ $\longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} \longrightarrow$ $\longrightarrow (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	То же	1	548—648

Продолжение

Уравнение кинетики	k	$\ln k_b$	E_a , кДж/моль	Примечание
	$k_0 = 1,02 \cdot 10^{-6}$	—	104,0	
	$k_0 = 0,58 \cdot 10^{-6}$	—	76,2	
	$k_{10} = 0,215 \cdot 10^{-6}$	—	79,6	
	$k_{11} = 1,41 \cdot 10^{-6}$	—	85,5	
	$k_{12} = 3,88 \cdot 10^{-4}$	—	87,0	
	$k_{12} = 0,446 \cdot 10^{-4}$	—	79,6	
$r_1 = k_1 C_{\text{CH}_2\text{O}} C_A C_{\text{кат}}$	$k_1, \frac{\text{л}^2}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	27,33	72,5	A — 2,2-дигидрооксиметил-1-бутиналь; Б — этиол Скат — отношение количества ионов OH^- к объему жидкости, моль/л
$r_2 = k_2 C_{\text{CH}_2\text{O}}^2 C_{\text{кат}}$		38,97	108,5	
$r = k (1 - x)/(1 + 0,5x)$	—	27,93	130,0	
$r = k (1 - x)/(1 + 0,5x)$	—	27,09	130,0	

15. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

В главе приводятся основные сведения об огнеопасных, взрывоопасных и токсических свойствах нефтехимических продуктов, классификация производств по взрывной, взрывопожарной и пожарной опасности, данные о правилах безопасности при выборе электрооборудования и эксплуатации сосудов под давлением, а также перечень основных нормативных документов по технике безопасности, пожарной безопасности и противопожарной защите, охране труда и промышленной санитарии, используемых в нефтехимической промышленности.

15.1. Огнеопасные и взрывоопасные свойства нефтехимических продуктов

Огнеопасные и взрывоопасные свойства нефтехимических продуктов характеризуются температурами вспышки, самовоспламенения паров в воздухе, температурными и концентрационными пределами воспламенения (взрываемости) паров в воздухе.

В табл. 15.1 содержатся данные об огнеопасных и взрывоопасных свойствах нефтехимических продуктов. Как правило, температура вспышки определялась в аппаратах закрытого типа. Температуры вспышки в открытом тигле отмечены индексом «от». Температура самовоспламенения устанавливалась по ГОСТ 13920—68 (индекс «ст») или методом щелевой печи (индекс отсутствует). Пределы воспламенения (взрываемости) определялись экспериментально (индекс отсутствует) или рассчитывались (индекс «расч»).

Смеси паров легковоспламеняющихся жидкостей с воздухом относятся к взрывоопасным, если температура вспышки их ниже или равна 45 °С. Горючие газы считаются взрывоопасными при любых температурах окружающей среды. Смеси горючих пылей с воздухом относятся к взрывоопасным при нижнем пределе взрываемости (НПВ) менее 65 г/м³ и к пожароопасным при НПВ ≥ 65 г/м³.

Для ориентировочного определения некоторых характеристик огнеопасности и взрывоопасности газов и жидкостей могут использоваться формулы:

$$T_{\text{всп}} = 0,736 T_{\text{кап}}$$

$$\text{НПВ} = \frac{P_1 \cdot 100}{P}; \quad \text{ВПВ} = \frac{P_2 \cdot 100}{P}$$

$$\text{НПВГ} = \frac{100}{4,76(N-1)+1}; \quad \text{ВПВГ} = \frac{4 \cdot 100}{4,76N+4}$$

$$K = 4C + H + 4S - 2O - 2Cl - 3F - 5Br$$

Здесь $T_{\text{всп}}$ — температура вспышки индивидуального горючего вещества, К; $T_{\text{кап}}$ — температура кипения, К; НПВ и ВПВ — нижний и верхний концентрационные пределы взрываемости паров жидкости в воздухе, % (об.); P_1 и P_2 — давление насыщенных паров при нижнем и верхнем температурном пределах; P — атмосферное давление; НПВГ и ВПВГ — нижний и верхний пределы взрываемости горючего газа в воздухе, % (об.); N — число атомов кислорода, необходимое для

полного сгорания одной молекулы газа; K — критерий горючести вещества (при $K > 0$ вещество является горючим, при $K < 0$ — негорючим); С, Н, S, O, Cl, F, Br — числа атомов углерода, водорода, серы, кислорода, хлора, фтора, брома в молекуле.

15.2. Классификация производств по взрывной, взрывопожарной и пожарной опасности

Все производства подразделяются на категории по взрывной, взрывопожарной и пожарной опасности (табл. 15.2). Категории производств принимаются по нормам технологического проектирования или по специальным перечням, утверждаемым отраслевыми министерствами.

Классификация зданий и сооружений ряда нефтехимических производств по взрывной, взрывопожарной и пожарной опасности приведена в табл. 15.3.

15.3. Токсические свойства нефтехимических продуктов. Нормы производственной санитарии

Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных пунктов и воде водоемов санитарно-бытового назначения не должно превышать предельно допустимой концентрации (ПДК), утверждаемой Министерством здравоохранения ССР. Значения ПДК для ряда основных нефтехимических продуктов приведены в табл. 6.1 и 6.2 I-го тома справочника.

По степени воздействия на организм человека вредные вещества подразделяются на четыре класса: 1) чрезвычайно опасные; 2) высокоопасные; 3) умеренно опасные; 4) малоопасные.

В табл. 15.4 содержатся сведения о классе опасности различных нефтехимических продуктов.

«Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий СН 245—71» подразделяют промышленные производства на классы, причем в зависимости от класса производства устанавливается размер санитарно-защитной зоны.

Данные о классе нефтехимических производств и ширине санитарно-защитной зоны приведены в табл. 15.5. Размер санитарно-защитной зоны может быть уменьшен или увеличен по сравнению с нормативным. Увеличение санитарно-защитной зоны производится по решению Министерства здравоохранения ССР, согласованному с Госстроем ССР, на основании соответствующего гигиенического и технико-экономического обоснования.

Особые требования выдвигаются при хранении на предприятиях сильно действующих ядовитых веществ (СДЯВ). СДЯВ делятся на группы (табл. 15.6). Существуют базисные, расходные и железнодорожные склады СДЯВ. Базисные склады предназначаются для длительного хранения больших количеств СДЯВ и отпуска их в расходные склады потребителей. В расходных складах СДЯВ хранятся в количествах, необходимых для производственных нужд предприятий, а железнодорожные склады используются для временного хранения СДЯВ перед отгрузкой их на базисные и расходные склады. Базисные склады отделяются от жилых, общественных и производственных зданий санитарно-защитной зоной, которая имеет следующие минимальные величины: склады СДЯВ группы 1—300 м; склады СДЯВ групп 2, 3А, 4А и 5—500 м; склады СДЯВ группы 3Б и 4Б—1000 м.

Расходные склады СДЯВ всех групп должны размещаться в отдельных закрытых, хорошо вентилируемых помещениях на расстоянии не менее 300 м от жилых и общественных зданий, а также водоемов.

Таблица 15.1

Огнеопасные и взрывоопасные свойства нефтехимических продуктов

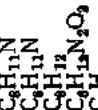
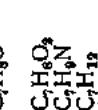
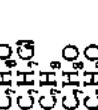
Формула	Название	Температура вспышки, °С	Пределы воспламенения (температуры)		Температура самовоспламенения, °С	Пределы воспламенения, % (об.)
			нижний	верхний		
H_3N^+	Водород Аминак	—	510 650	75 28	—	—
CH_3N	Синильная кислота	—18	538 538	40 15	—31	3
CH_3Cl_2	Дихлорметан	—14	580 430	— 7	—	—
CH_3O	Формальдегид	60	504 632	— 7,6	—	—
CH_3Cl	Мурквильная кислота	—	—	19	—	—
CH_3Cl_2	Хлорэтан	—	—	—	—	128
CH_3NO	Хлорамид (техн.)	106 35	451 418	— 7,3	—	—
CH_3NO_2	Нитрометан	—	537 464	5 6,7	96 36,5	128
CH_3O	Метан	—8	— —	15 4,9	33 20,8	39
CH_3O	Метанол	—	— 335	— 2,3	— 81	—
CH_3N	Метиламин	—	— 14	— 642	— 5,6	—
CH_3Cl	Амтилен	—	— 14	— 642	— 5,6	—
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	1,1-Дихлорэтлен	—	— 14	— 545	— 22	—
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$	Хлорэтilen	—	— 4	— 390 _{ст}	— 5	—
$\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}$	Ацетилхлорид	6 _{ст}	— 540	— 4,1 _{расч}	— 34	3расч
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	Ацетонитрил	—	— 9	— 413	— 16	—
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$	Этилен	—	— —38	— 185	— 55	31
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	1,2-Дихлорэтан	—	— —18	— 429	— 80	—
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	Ацетальдегид	—	— —38	— 454	— 3,3	76
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	Окись этилена	—	— —22	— 420	— 4,4	—
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	Уксусная кислота	—	— —25	— 455	— 6	—
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	Метилформиат	—	— —25	— —	— 23	—
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$	Бромэтан	—	— 58,9	— 425	— 3,6	—
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	Хлорэтан	—	— —	— 472	— 4,9	—
$\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}$	Этиленхлоридрин	—	— 13	— 404 _{ст}	— 3,2	—
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Этанол	—	— 13	— 404 _{ст}	— 3,6	41

Диметиловый эфир	-124	112
Этиленликол	102	32
Диметилсульфат (техн.)	-25	-22
Диметаламин	-25	-25
Этаноламин	-39	-39
Акрилонитрол	-39	-5
Акродин	-26	-67
Акриловая кислота	48	45
Этиленкарбонат	160	17
Хлорадил	-29	-29
Пропен	-26	-29
Ацетиловый спирт	440	5,4
Ацетон	-18	31
Пропионовая кислота	54	14,8
Метиленасетат	-15	11,1
Диметилформамид	59	2,5
1-Нитропропан	48,9	1,8
2-Нитропропан	39,4	2,2
Пропан	-	13
1-Пропанол	23	45
2-Пропанол	14	400
1,2-Пропандиол	107	445
2-Метокситанол (метилцелозоль)	42,8	-
Диметоксиметан (метилэль)	-21	237ст
Глицерин	198	362
Изопропилямин	-37,0г	402
Триметиламин	147ог	190
1-4-Бутиниол	103	477
Малеиновый ангидрид	-50	510
Фуран	46,0г	~350
Диген	124	404
Малениновая кислота	-40	420
1,3-Бутадиен	66	380
Метакриловая кислота	-8	380
Виниллацетат	-15	465
Метилакрилат	-	380
Уксусный ангидрид	40	1,2



Приложение 1 к Правилам

Формула	Название	Температура воспламенения, °С	Пределы воспламенения (варьианты)			
			Температура самовспышки, °С	концентрационные, % (об.)	верхний	нижний
$C_6H_{10}O$	Циклогексанон (ацетонил-акетон)	40 79	495 493	0,9 —	3,5 —	31 —
$C_6H_{10}O_2$	Ацетиновая кислота	320 (всплам- нение)	410	—	—	—
$C_6H_{11}NO$	2,5-Гександион (ацетонил-акетон)	135 —18	400 260	1,3 1,2	10,6 11,1	—18 58
C_6H_{12}	Циклогексанол	61	440	1,5	11,1	99
$C_6H_{12}O$	4-Метил-2-гептанон (метил-изобутилкетон)	15,6	590	1,3	8	40
$C_6H_{12}O_2$	Капролактам	102	340	1,3	9,4	107
$C_6H_{12}O_2$	Циклогексанон	29	450	2,2	14,7	48
$C_6H_{12}O_2$	4-Метил-2-гептанон (метил-изобутилкетон)	16	430	1,4	8,9	52
$C_6H_{12}O_2$	Капроновая кислота	—4	201	1	—	—
$C_6H_{12}O_2$	Бутиллацетат	30	351	—	—	60
$C_6H_{12}O_2$	Этилбутират	5	235	0,5	21,7	85
$C_6H_{12}O_2$	Перекись ди- <i>трет</i> -бутила	—	234 _{ст}	1,2	7,5	4
$C_6H_{12}O_2$	4,4-Диметил-1,3-диоксан	—	307	1,2	7	—4
$C_6H_{12}N$	Циклогексениламин	—	425 _{ст}	1,2	7	—
C_6H_{14}	Гексан	—	420 _{ст}	1,2	7	—36
C_6H_{14}	2-Метилпентан	—	310	0,8	5,4	84
C_6H_{14}	2,2-Диметильтан	—48	—	—	—	—
C_6H_{14}	2,3-Диметильтан	—29	420 _{ст}	1,2	7	—
C_6H_{14}	1-Гексанол	62	240	—	—	18
$C_6H_{14}O$	Дипропильтановый эфир	—16	443	1,1	4,5	—
$C_6H_{14}O$	1,6-Гександиол (адиполь)	—22,5	—	—	—	—
$C_6H_{14}O_2$	1,1-Дизетоксигептан	—21	230	1,6	10,4	97
$C_6H_{14}O_2$	Этиловый эфир дистиллигликоля (этилкарбитол)	94,4	370	—	—	112
$C_6H_{14}O_2$	Триэтиламоний	—	Ниже — 68	1,9	13,1	—
$C_6H_{15}Al$						—



Продолжение

Формула	Название	Температура вспышки, °С	Пределы воспламенения (избыточность)			
			концентрационные, % (об.)		температуры, °С	нижний
			нижний	верхний		верхний
C_8H_{18} O	1-Октанол	64	253	0,2	31	56
C_9H_{18} O	2-Этилексанол	85	270	0,5	5,4	75
C_9H_{18} O	Дибутиловый эфир	25	160	—	—	120
C_9H_{18} O	α -Метилстирол	38	540	0,8	3,4	18
$C_9H_{18}O$	3-Фенил-2-пропен-1-ол (коричный спирт)	134	360	—	—	73
C_9H_{18}	Пропиленбензол	30	456	—	—	67
C_9H_{18}	Изопропиленбензол (кумол)	34	424 _{ст}	0,7	4,2	138
C_9H_{18}	Гидроперекись кумола *	60	220	—	—	60
$C_9H_{18}O_2$	2-Нонанон (метилпептилкетон)	71	408	—	—	Выше 120
$C_9H_{18}O_2$	Нонан	31	206 _{ст}	0,8	—	—
C_9H_{20}	1-Нонанол	195	237	—	—	30 _{расч}
C_9H_{20} O	Нафтили	80	530	0,4	6,9	74
C_9H_8	1-Нафтол	148	516	—	—	62
$C_{10}H_8O$	1,4-Дизетенилбензол (дивинилбензол) (техн.)	58	460	0,6	2,5	—
$C_{10}H_{10}$	1,2,3,4-Тетрагидронафталин (тетралин)	68	390	0,8	56	87
$C_{10}H_{12}$				3,2	68	96

$C_{10}H_{12}O$	<i>n</i> -Изопропиленалкогол (хумусовый альгид)	98	350	122
$C_{10}H_{14}$	Диэтилбензен (техн.)	52	470	91
$C_{10}H_{16}O$	<i>d</i> -Камфора	Около 50	375	—
$C_{10}H_{18}O$	2-Деканон (метилоткетон)	82	394	—
$C_{10}H_{20}O_4$	Каприновая кислота	149	278	—
$C_{10}H_{22}$	Декан	47	208 _{ст}	178
$C_{10}H_{22}O$	1-Деканол	107	232	85
$C_{10}H_{24}O$	Динамиловый эфир	57 _{ст}	0,7	142
$C_{10}H_{25}N$	Дециламин	99	—	—
$C_{11}H_{18}O$	2- <i>трет</i> -Бутил-2-метилфенол	80 _{ст}	358	—
$C_{12}H_{16}$	Дифенил	113	566 _{ст}	—
	Дифенилоксид	115	618	(при 105 °C)
	Додекан	74	204 _{ст}	(при 155 °C)
$C_{12}H_{18}O$	Тринизобутилалюминий	—	—	—
$C_{12}H_{18}Al$	β -Ионон	115	270	—
$C_{13}H_{26}O$	Перекись бензоила	—	144	—
$C_{14}H_{20}O_4$	Тетрадекан	100	—	—
$C_{14}H_{20}$	Дибутилглазат	148	390	200
$C_{15}H_{26}O_4$	Диоктиловый эфир	111	202	—
$C_{16}H_{34}O$	Перекись динкумилла	133	218	—
$C_{16}H_{34}O_3$	Олеиновая кислота	184	280	—

а Термическая нестойка, разлагается при 74 °C, при 170 °C возможен взрыв.

Таблица 15.2

Категории производств по взрывной, взрывопожарной и пожарной опасности
 (по «Строительным нормам и правилам. Часть II. Раздел М. Глава 2.
 Производственные здания промышленных предприятий.
 Нормы проектирования. СНиП II-М.2—72»)

Характеристика производств	Категория производств	Характеристика обращающихся в производстве веществ
Взрыво-пожаро-опасные	A	Горючие газы, НПВ которых 10% и менее к объему воздуха; жидкости с температурой вспышки паров до 28 °C (включительно) при условии, что указанные газы и жидкости могут образовать взрывоопасные смеси в объеме, превышающем 5% объема помещения; вещества, способные взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом
	B	Горючие газы, НПВ которых более 10% к объему воздуха; жидкости с температурой вспышки паров выше 28 °C (до 61 °C включительно); жидкости, нагретые в условиях производства до температуры вспышки и выше; горючие пыли и волокна, НПВ которых 65 г/м ³ и менее к объему воздуха; при условии, что указанные газы, жидкости и пыли могут образовать взрывоопасные смеси в объеме, превышающем 5% объема помещения
	V	Жидкости с температурой вспышки паров выше 61 °C; горючие пыли или волокна, НПВ которых более 65 г/м ³ к объему воздуха; вещества, способные только гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом; твердые сгораемые вещества и материалы
	Г	Несгораемые вещества и материалы в горячем, раскаленном или расплавленном состоянии, процесс обработки которых сопровождается выделением лучистого тепла, искр и пламени; твердые, жидкие и газообразные вещества, которые скрываются или утилизируются в качестве топлива
	Д	Несгораемые вещества и материалы в холодном состоянии
Взрыво-опасные	E	Горючие газы без жидкой фазы и взрывоопасные пыли в таком количестве, что они могут образовать взрывоопасные смеси в объеме, превышающем 5% объема помещения, в котором по условиям технологического процесса возможен только взрыв (без последующего горения); вещества, способные взрываться (без последующего горения) при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом

Таблица 15.3

Классификация производственных зданий и сооружений по взрывной, взрывопожарной и пожарной опасности

Производства, цеха, блоки, отделения	Основные вещества, применяемые в получаемые в производстве	Категория производства
--------------------------------------	--	------------------------

Производство этилена и пропилена

Компрессорная, многоступенчатое охлаждение (наружная установка)	Пропилен, этилен	А
Щелочная очистка	Щелочь со следами углеводородов	А
Наружная установка конденсации пропилена, низкотемпературное разделение	Пропилен	А
Получение водорода, осушка и гидрирование	Водород, углеводородные газы	А
Разделение жидких газов, метанирование водорода	Углеводородные газы (до C_3), водород, метан	А
Печи пиролиза	Пирогаз	Г
Насосная очистки пирогаза, компрессорная	"	А
Установка газоразделения	Этилен, пропилен	А
Деаэраторная, тепловой пункт	Вода	Д
Операторская:		
щитовая КИП	—	Д
помещение отбора проб	Этилен, пропилен	А
помещение датчиков газоанализаторов	То же	А
Склад жидкого этилена	Этилен	А
Дренажные емкости	Этилен, пропилен	А
Склад свежих и отработанных масел	Масла компрессорное, турбинное; отработанное масло со следами углеводородов	А

Производство окиси этилена

Компрессорная воздуха и циркуляционного газа:		
машиинный зал компрессоров циркуляционного газа	Этилен	А
машиинный зал воздушных компрессоров	Воздух	Д
маслохозяйство	Компрессорное масло	В
отделение ректификации окиси этилена	Окись этилена	А
Очистка воздуха и этилена (насосная и наружная установка)	Этилен	А
Отделение контактирования:		
насосная	Этилен, окись этилена	А
насосная водяная	Вода	Д
контактное отделение	Окись этилена, этилен	А
склад тринатрийfosфата	Тринатрийfosфат	Д
Отделение сорбции	Окись этилена	А

Производства, цеха, блоки, отделения	Основные вещества, применяемые и получаемые в производстве	Категория производства
Центральная колодильная станция: отделение колодной станции масложозяйство	Фреон-12 (хладон-12) Индустриальное масло	Д В
Производство побочных гликолей	Этиленгликоль, диэтиленгликоль	Б
Установка обессоливания и осветления воды	Вода, бикарбонат натрия	Д
П р о изв одст во этилбензола		
Отделение алкилирования: насосная и другие производственные помещения наружная установка помещение приборов КИП	Этилен, бензол	А
Отделение ректификации	Этилен, бензол То же	Д
Отделение выделения гидроокиси алюминия: производственные помещения водонасосная станция маслонасосная станция	Этилбензол, этилен Вода, гидроокись алюминия Вода Масло	А Д В
П р о изв одст во стирола		
Отделение дегидрирования этилбензола	Этилбензол, стирол	А
Отделение ректификации стирола	Стирол, этилбензол, бензол	А
Склад промежуточных продуктов	Этилбензол, этилен, стирол	А
Отделение производства лаков: производственные помещения и наружная установка склад гранул сополимера	Лаки различных марок Сополимер	А В
П р о изв одст во полиэтилена низкой плотности		
Отделение компрессии: машинный зал, наружная установка машинного зала масложозяйство	Этилен Минеральные масла	А В
Отделение полимеризации: помещение приготовления катализатора	Катализатор, перекись дилаурата, третичный бутилпербензоат, масло	А
помещение первичной грануляции и катализаторных насосов помещение азотных компрессоров и приводов	Этилен, катализаторы Азот, масло	А В
блоки	Этилен	А
Отделение грануляции расплава полипропилена	Углеводороды, бензин, полипропилен	А
Отделение приготовления концентратов	Красители, стабилизаторы, полиолефины	Б
Отделение обработки полиолефинов	Полиолефины, стабилизаторы, технический углерод	В

Производства, цеха, блоки, отделения	Основные вещества, применяемые и получаемые в производстве	Категория производства
Отделение расфасовки и хранения полиолефинов	Полиолефины (гранулы)	В
Производство полиэтилена высокой плотности на окиснохромовом катализаторе		
Отделение полимеризации: здание первичной грануляции и наружная этажерка	Этилен, бензин, полиэтилен	А
катализаторное отделение	Бензин, катализатор	А
Отделение регенерации	Бензин, водород	А
Отделение компрессии	Этилен	А
Производство полипропилена		
Отделение полимеризации: наружная установка	Пропилен, полипропилен, бензин	А
помещение центрифуг	Полипропилен, бензин	А
участок приготовления катализаторного комплекса (здание)	Дистилляционный хлорид, бензин, треххлористый титан	А
водяная насосная	Вода	Д
Отделение регенерации: наружная установка	Пропилен, бензин, изопропиловый спирт	А
закрытая насосная	Водно-спиртовой раствор	А
Отделение компрессии: машинный зал пропиленовых компрессоров	Пропилен	А
машинный зал аммиачных компрессоров	Аммиак	Б
наружная холодильная установка	»	Б
Производство масляных альдегидов и бутиловых спиртов методом оксосинтеза		
Все отделения (гидроформилирования, гидрирования, окислительной декобальтизации, регенерации кобальта и приготовления кафтената кобальта, ректификации, компрессорная циркуляционного газа)	Масляный альдегид, бутиловые спирты, пропилен, водородсодержащий газ, карбонаты кобальта, окись углерода, нафтеновые кислоты, бутилформиат и др.	А
Каталитический риформинг с экстракцией ароматических углеводородов		
Блок риформинга: компрессорная	Водород	А
кладовая смазочных масел	Смазочные масла	В
наружная установка	Бензин, водород	А
Блок экстракции: насосная конденсата	Бензин	А
открытая установка	Бензин, ароматические углеводороды	А
помещения макетной, кондиционера, операторная	—	Д

Производства, цеха, блоки, отделения	Основные вещества, применяемые и получаемые в производстве	Категория производства
Изомеризация парафиновых углеводородов		
Компрессорная	Водородсодержащий газ, бензиновые фракции	A
Клэдовая смазочных масел	Смазочные масла	B
Бентхемы приточные	—	D
Сернокислотное алкилирование		
Все отделения (компрессорная, насосная, анализаторная, наружная установка)	Пропан, бутан, изобутан, алкилбензин, щелочь, серная кислота	A
Выделение n-ксиола		
Все отделения	Ксиолы, этилен, пропан	A
Выделение o-ксиола		
Наружная установка, открытая насосная	Ксиолы	A
Блок печей	»	G

Таблица 15.4

Классы опасности различных нефтехимических продуктов

Вещество	Класс опасности	Вещество	Класс опасности
Акролеин	2	Ксиол	3
Акриловая кислота	3	Малеиновый ангидрид	2
Амилацетат	4	Масляная кислота	3
Амины алифатические высшие	2	Метиловый спирт	3
Аммиак	4	Метилакрилат	4
Ацетальдегид	3	Метилацетат	4
Ацетон	4	Метилстирол	3
Бензин нефтяной	4	Нафталин	4
Бутан	4	Нитробензол	2
Бутилацетат	4	Пентан	4
Бутиловый спирт	3	Пиридин	2
Винилацетат	3	Пропиленовый спирт	3
Гексаметилендиамин	1	Серная кислота	2
Дивинил	4	Сернистый ангидрид	3
Диметиламин	2	Сероводород	2
Диметилформамид	2	Серауглерод	2
Дихлорэтан	2	Сольвент-нафта	4
Дизтиламин	4	Соляная кислота	2
Изопропилбензол	4	Стирол	3*
Изооктиловый спирт (2-этилгексанол)	4	Тетраэтилсиликат	1
Капролактам	3	Тифен	4
Капроновая кислота	3	Толуол	3
		Триэтиламин	3

Вещество	Класс опасности	Вещество	Класс опасности
Трихлорэтилен	3	Хлорбензол	3
Углерода окись	4	Хлорпрек	2
Углерод четыреххлористый	2	Циклогексан	4
Уксусная кислота	3	Циклогексанон	3
Фенол	3	Циклогексаноноксим	3
Формальдегид	2	Эпихлоргидрин	2
Фталевый ангидрид	2	Этиловый спирт	4
Фурфурол	3	Этилацетат	4
Хлор	2	Этилена окись	2

Таблица 15.5

Классы нефтехимических производств и ширина санитарно-защитной зоны

Производства	Класс производства	Ширина санитарно-защитной зоны, м
Производство анилинов, нитробензола, хлорбензола, нитробензола, фенола при суммарной мощности более 1000 т/год	I	1000
Производство органических растворителей (бензола, толуола, ксиола)	I	1000
Переработка нефти:		
с содержанием серы до 0,5% (масс.)	II	500
» » более 0,5% (масс.)	I	1000
Производство хлорированных и гидрохлорированных углеводородов	I	1000
Производства капролактама и волокна нитрон	I	1000
Производство синтетического этилового спирта методами прямой гидратации и кислотным при наличии упарки серной кислоты или сероочистки	I	1000
при отсутствии упарки серной кислоты или сероочистки	II	500
Производство синтетического каучука	I	1000
Производство аминов	I	1000
Производство ацетилена из углеводородных газов	I	1000
Производство катализаторов	I	1000
Производство синтетических жирных кислот и высших жирных спиртов прямым окислением	I	1000
Переработка природного и попутного газа	II	500
Производство сложных эфиров	II	500
Производство уксусной кислоты	II	500
Производства полизтилена и полипропилена	II	500
Производство фенолальдегидных, полиэфирных, эпоксидных смол:		
в количестве более 300 т/год	II	500
» » от 100 до 300 т/год	III	300
» » до 100 т/год	IV	100
Производство карбоната, винилхлорида	III	300
Производство ацетальдегида парофазовым способом без применения ртути	III	300

Производства	Класс производства	Ширина санитарной зоны, м
Производство полистирола и сополимеров стирола	III	300
Производства винилацетата, поливинилацетата, поливинилового спирта, ацеталей	III	300
Производство пластификаторов	III	300
Производства 2-этилгексанола, масляного ангидрида, масляной кислоты, винилтолуола, поливинилтолуола, формалина, уротропина, пентаглицерита	III	300
Производства винипласта, пенополиуретана, поропластов	IV	100
Производство синтетических порошкообразных мысящих средств	IV	100

Таблица 15.6

Группы веществ, относящихся к СДЯВ
 (по «Санитарным правилам проектирования, оборудования и содержания складов для хранения сильнодействующих ядовитых веществ»)

Группа	Характеристика	Представители группы
1	Сыпучие и твердые СДЯВ, не летучие при температуре хранения до 40°С	Сулфема, мышьяковистый ангидрид, мышьяковый ангидрид, алкалоиды (стрихин, брушин и др.), арсенит натрия
2	Сыпучие и твердые СДЯВ, летучие при температуре хранения до 40°С	Соли синильной кислоты, цианистые препараты, этилмеркурфосфат, этилмеркурхлорид
3	Жидкие летучие СДЯВ, хранимые в емкостях под давлением (сжатые и сжиженные газы): подгруппа А » Б	Аммиак, окись углерода Хлор, сернистый газ, сероводород, фосген, бромистый метил
4	Жидкие летучие СДЯВ, хранимые в емкостях без давления: подгруппа А » Б	Нитро- и аминосоединения ароматического ряда, синильная кислота Нитрил акриловой кислоты, тиофос, метафос, сероуглерод, тетраэтилсуаниец, дихлорэтан, дифосген
5	Дымящие кислоты	Серная — плотностью 1,87 и более; азотная — плотностью 1,4 и более; соляная — плотностью 1,15 и более; хлорсульфоновая и плавиковая; хлорангидриды серной, сернистой и пиросернистой кислоты

15.4. Классификация трубопроводов

Все технологические трубопроводы в зависимости от характера транспортируемой среды делятся на пять основных групп (А, Б, В, Г, Д), а в зависимости от рабочих параметров среды (давления и температуры) — на пять категорий (I, II, III, IV, V). Классификация трубопроводов в зависимости от свойств и рабочих параметров устанавливается строительными нормами и правилами СНиП III-Г. 9-62 (табл. 15.7 и 15.8) и «Руководящими указаниями по эксплуатации, ревизии, ремонту и отбраковке технологических трубопроводов под давлением до 100 кгс/см² РУ—75» (табл. 15.9).

Материал труб, арматуры крепежных деталей определяется классом и категорией трубопровода.

15.5. Правила безопасности при выборе электрооборудования

При выборе электрооборудования следует руководствоваться сведениями о взрыво- и пожароопасности помещений и наружных установок. Классификация, предусмотренная «Правилами устройства электроустановок (ПУЭ)», приведена в табл. 15.10.

Электрооборудование, безопасность применения которого в условиях взрывоопасных помещений и наружных установок обеспечена, называется взрывозащищенным. Оно может быть в исполнении: взрывонепроницаемом (В), повышенной надежности против взрыва (Н), маслонаполненном (М), продуваемом под избыточным давлением (П), искробезопасном (И), специальном (С).

В зависимости от температуры самовоспламенения взрывоопасные газо- и пароводяущие смеси «Правилами устройства электроустановок» делятся на четыре, а «Правилами изготовления взрывозащищенного и рудничного электрооборудования (ПИВРЭ)» на пять групп:

Классификация по ПУЭ		Классификация по ПИВРЭ	
Группа	Температура самовоспламенения, °C	Группа	Температура самовоспламенения, °C
А	Свыше 450	T1	Свыше 450
Б	От 300 до 450	T2	От 300 до 450
Г	От 175 до 300	T3	От 200 до 300
Д	От 120 до 175	T4	От 135 до 200
		T5	От 100 до 135

Наиболее распространенным взрывозащитным устройством электрооборудования является щелевая (фланцевая) защита. В ПУЭ установлены четыре категории взрывоопасных смесей в зависимости от способности передачи взрыва через ширину щели в оболочке:

Категория взрывоопасной смеси	Ширина щели (в мм) между плоскими поверхностями длиной 25 мм, при которой для оболочки объемом 0,0025 м ³ частота взрыва составляет 50%
1	>1,0
2	0,65—1,0
3	0,35—0,65
4	<0,35

В табл. 15.11 дано распределение некоторых взрывоопасных смесей по категориям и группам в соответствии с ПУЭ, а в табл. 15.12 — в соответствии с ПИВРЭ. Для веществ, отсутствующих в таблицах, категории и группы устанавливаются Всесоюзным научно-исследовательским институтом взрывозащитного и рудничного электрооборудования (ВНИИВЭ).

Таблица 15.7

Классификация технологических трубопроводов
 (по «Строительным нормам и правилам. Часть III. Раздел Г. Глава 9. Технологические трубопроводы. Правила производства и приемки работ. СНиП 111-Г.9—62»)

Группа транспортируемых продуктов	I				II				III				IV				V			
	P	t	P	t	P	t	P	t	P	t	P	t	P	t	P	t	P	t		
A	Продукты с токсическими свойствами: а) сильнодействующие ядовитые вещества (СДЯВ) и дымящие кислоты б) прочие продукты с токсическими свойствами и активные газы, легковоспламеняющиеся и горючие жидкости	Независимо От -70 до +700	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
B	Перегретый водяной пар	То же >1,6 (>16)	То же <1,6 (<16)	От -70 до +350	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
C	Горючие и активные газы, легковоспламеняющиеся и горючие жидкости	Независимо 350—700	2,5—6,4 (25—64)	250—350; от -70 до 0	1,6—2,5 (16—25)	120—250; от -70 до 0	<1,6 (<16)	От -70 до +120	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
D	Горячая вода и насыщенный водяной пар	То же >18,4 (>184)	<3,9 (<39)	<3,9 (39—450)	<2,2 (<22)	250—350; >120	<1,6 (<16)	120—250; >120	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
E	Негорючие жидкости и пары, инертные газы	Независимо 450—700	6,4—10,0 (64—100)	350—450; от -70 до 0	2,5—6,4 (25—64)	250—350; от -70 до 0	<2,5 (<25)	120—250; от -70 до 0	<1,6 (<16)	—	—	—	—	—	—	—	—			

Группы среди (по «Строительным нормам и правилам, приводимым в части II! Рядел Г. Глава 9. Технологические трубопроводы. Правила проходства и приемки работ. СНиП II-Г.9-62»)

A _a	A _b	Б	В	Г	Д
С Д Я В *	Автобензин этилированный, аммиачная вода (25%-ная), дихлорэтан, крезол, метанол, нитробензол, нитроаминосоединения ароматического ряда, окись углерода, синильная кислота, сероводород, тетраэтиловинил, фенол, хлор, четыреххlorистый углерод, этиловая жидкость, дымящие кислоты: азотная с плотностью 1,4 и более, олеум, серная с плотностью 1,87 и более, соляная с плотностью 1,5 и более, уксусная, фосфорные	1 а з ы Ацетилен, бутаны, бутилены, водород, метан, пропан, пропилен, природный газ, этан, этилен С ж и ж и н ы е г а з ы Бутаны, бутилены, газобензин пропан, этилпропилен, этан, этилен	Пеллетный водяной пар	Насыщенный водяной пар, горячая вода	И н е р т н ы е г а з ы Азот, углекислый газ Н е г о р ю ч и е ж и д к о с т и Фреон, цеолит концентрический до 5%, пират галоминия, никтрат кобальта, алюминат натрия, сульфат алюминия

Классификация технологии

(по «Руководящим указаниям по эксплуатации, ревизии, ремонту и отбраковке

Р — рабочее давление, МПа;

Группа	Среда	Категория			
		I		II	
		P	t	P	t
A	Продукты с токсическими свойствами:	Независимо	От -150 до +700	—	—
	а) сильно действующие ядовитые вещества (СДЯВ): аммиак жидкий и газообразный, аммиачная вода (25%-ная), нитрил акриловой кислоты, окись углерода, сероводород, сероуглерод, тетраэтилсвинец, хлор жидкий и газообразный, хлорметан, дихлорэтан, синильная кислота, нитро- и аминосоединения ароматического ряда				
	б) дымящие кислоты: олеум, серная кислота конц., соляная кислота конц., азотная кислота конц., плавиковая кислота				
в)	прочие продукты с токсическими свойствами: ацетальдегид, бензол, метиловый спирт, окись этилена, хлорбензол, фенол, крезол, толуол, пятисернистый фосфор, окись цинка, диэтиламин, диэтилбензол, пиридин, сульфонол, этилбензол, этилтрихлорсилен, щелочные растворы концентрацией более 10%	Свыше 1,6 и ниже 0,08 (до 0,001)	350—700	0,08—1,6	От -150 до +350

Таблица 15.9

ческих трубопроводов

технологических трубопроводов под давлением до 100 кгс/см². РУ—75»)*t* — температура, °С.

трубопроводов

III		IV		V	
<i>P</i>	<i>t</i>	<i>P</i>	<i>t</i>	<i>P</i>	<i>t</i>
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—

Среда		Категории			
Группа	Транспортируемые продукты	I		II	
		P	t	P	t
B	Горючие и активные газы, легковоспламеняющиеся и горючие жидкости:				
	а) взрывоопасные сжиженные газы с давлением насыщенных паров при 20 °C более 0,6 МПа: пропан, пропилен, этан, этилен	>2,5	>250	<2,5	От -150 до +250
	б) взрывоопасные сжиженные газы с давлением насыщенных паров при 20 °C менее 0,6 МПа: бутан, бутилен, дивинил, изобутан, изобутилен	>2,5	>250	1,6—2,5	120—250
	в) взрывоопасные газы: бутан, бутилен, водород, изобутан, изобутилен, контактный газ, крекинг-газ, метан, пирогаз, пропан, пропилен, топливный газ, фальцевый газ, этан, этилен	Независимо 0,001— 0,08	350—700	2,5—6,4	250—350 Независимо
	г) легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ) с температурой кипения ниже 45 °C: изопентан, пентан, динэтиловый эфир	>2,5 0,001— 0,08	>250 Независимо	1,6—2,5 0,08— 0,095	120—250 Независимо
	д) ЛВЖ с температурой кипения выше 45 °C: ацетон, бензины, керосины, бутиловый спирт, бутиловый эфир, этиловый спирт, гексан, гептан, изопропиловый спирт, бутилацетат, нефть	Независимо 0,001— 0,08	350—700	2,5—6,4 0,08— 0,095	250—350 Независимо

трубопроводов

III		IV		V	
P	t	P	t	P	t
—	—	—	—	—	—
$\leq 1,6$	От -150 до $+120$	—	—	—	—
$1,6-2,5$	$120-250$	$\leq 1,6$	От -150 до $+120$	—	—
—	—	—	—	—	—
$\leq 1,6$	От -150 до $+120$	—	—	—	—
$1,6-2,5$	$120-250$	$\leq 1,6$	От -150 до $+120$	—	—
—	—	—	—	—	—

Среда		Категория			
Группа	Транспортируемые продукты	I		II	
		P	t	P	t
	г) горючие жидкости: мазут, масла, дизельное топливо, гудрон, асфальт, этиламин, битум, масляные дистилляты, диэтиленгликоль, диэтилкетон	Независимо 0,001—0,003	350—700 Независимо	2,5—6,4 0,003—0,08	250—350 250—350
	ж) высокотемпературные органические теплоносители: даурермы, дитолилмантан и т. д.	Независимо	>120	Независимо	<120
В	Пар водяной перегретый:				
	а)	То же	>580	До 3,9	350—450
	б)	»	540—580	2,2—3,9	<350
	в)	»	450—540	—	—
	г)	>3,9	<450	—	—
Г	Пар водяной насыщенный:				
	а)	—	—	—	—
	в)	—	—	3,9—8,0	>115
	д)	>8,0	>115	—	—
	Горячая вода:				
	б)	—	—	—	—
	в)	—	—	3,9—8,0	>115
	д)	>6,0	>115	—	—
Д	Негорючие газы, жидкости и пары:				
	а) азот, вода, воздух, инертные газы, рассол, растворы щелочей концентрацией до 10%	Независимо 0,001—0,003	450—700 Независимо	6,4—10,0 0,003—0,08	350—450; от —150 до 0 То же
	б) фреон (хладон)	>1,6	То же	<1,6	Независимо

убопро водов

III		IV		V	
P	t	P	t	P	t
1,6—2,5	120—250	<1,6	От —150 до +120	—	—
0,08—0,095	120—250	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
До 2,2	250—350	0,07—1,6]	115—250	—	—
1,6—2,2	<250	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	0,07—1,6	115—250	—	—
1,6—3,9	>115	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	<1,6	>115	—	—
1,6—3,9	>115	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
2,5—6,4	250—350; от —70 до 0	<2,5	120—250; от —70 до 0	<1,6	0—120
0,08—0,095	То же	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—

Таблица 15.10

**Классификация взрывоопасных помещений и наружных установок
(по «Правилам устройства электроустановок»)**

Класс	Характеристика
B-I	Помещения, в которых взрывоопасные смеси газов и паров с воздухом или другими окислителями могут образовываться при нормальных недлительных режимах работы (при загрузке и разгрузке технологических аппаратов, хранении и переливании ЛВЖ и ГЖ)
B-1a	Помещения, в которых при нормальной эксплуатации взрывоопасные смеси горючих паров или газов с воздухом или другими окислителями не образуются, а возможны только в результате аварий или неисправностей
B-1б	Помещения, которые могут быть отнесены к классу B-1a, но отличаются одной из следующих особенностей: а) возможно выделение горючих газов с высоким нижним пределом взрываемости (НПВ) [15% (об.) и более] и реактивным запалом при предельно допустимых по санитарным нормам концентрациях (машинальные залы аммиачных компрессорных); б) при аварии возникновение общей взрывоопасной концентрации по условиям технологического процесса исключено; возможна лишь местная взрывоопасная концентрация (помещения электролиза воды); в) горючие газы, ЛВЖ и ГЖ находятся в помещении в небольших количествах, не создающих общей взрывоопасной концентрации, а работа с ними проводится без применения открытого огня
B-1г	Наружные установки, содержащие взрывоопасные газы, пары, горючие и легковоспламеняющиеся жидкости
B-II	Помещения, в которых выделяются переходящие во взвешенное состояние горючие пыли или волокна, обладающие такими свойствами, что они способны образовывать с воздухом и другими окислителями взрывоопасные смеси при нормальных условиях работы (например, при загрузке и разгрузке технологических аппаратов)
B-IIa	Помещения, в которых опасные состояния, характерные для помещений класса B-II, не имеют места при нормальной эксплуатации, а возможны только в результате аварий или неисправностей оборудования
P-I	Помещения, в которых применяются или хранятся горючие жидкости с температурой вспышки паров $>45^{\circ}\text{C}$ (склады минеральных масел)
P-II	Помещения, в которых выделяются горючие пыль или волокна, переходящие во взвешенное состояние. Возникающая при этом опасность ограничена пожаром (но не взрывом) либо в силу физических свойств пыли или волокон, либо вследствие того, что содержание их в воздухе по условиям эксплуатации не достигает взрывоопасных концентраций
P-IIa	Производственные и складские помещения, содержащие твердые или волокнистые горючие вещества при отсутствии признаков, характерных для помещений класса P-II
P-III	Наружные установки, в которых применяются или хранятся горючие жидкости с температурой вспышки паров $>45^{\circ}\text{C}$ (открытые или под навесом склады минеральных масел), а также твердые горючие вещества

Таблица 15.11

**Распределение взрывоопасных смесей по категориям и группам
(по «Правилам устройства электроустановок»)**

Категория взрывоопасной смеси	Группа взрывоопасной смеси			
	A	B	G	D
1	Аммиак, ацетонитрил, бензотрифторид, винилиденхлористый, дихлорэтан, изобутан, кислота уксусная, метан, α -метилстирол, метилхлористый, трифторметилпропилен, трифторметилен, трифторметилен, трихлорэтилен, фенилтрихлорсилан, циклогексанон	Алкилбензол, амилацетат, ангирид уксусный, ацетопропиляхлорид*, ацетилацетон, ацетилхлористый, винилацетат, диметилформамид, изопрен, изопропиламин, кислота пропионовая, метилметакрилат, мононизобутиламин, метилмеркаптан, 2-метилтиофен, пропилямин; спирты: бутиловый третичный, изоамиловый*, изопропиловый; трифторметилен, трихлорэтилен, этилидендацетат	Динзобутыламин, скандар, спирт амиловый*, уайт-спирит, циклогексан, циклогексиламин	—
2	Ацетон, бензин Б-95/130, бензин Б-100/130, бензол, винилхлористый, динэтиламин, изобутан, изопропилен, ксиол, метилэтилкетон, нафталин*, окись углерода, пиридин, пропан, стирол, толуол, триэтиламин, хлорбензол, циклопентадиен, этан, этилхлористый, этилбензол, динэопропиленовый эфир	Бензин Б-95/130, бутан, бутилацетат, дивинил, диметиламин, изопентан, кислота акриловая*, метилакрилат, метиламин, метилфуран, нитрил акриловой кислоты, нитроциклогексан, пентан, пропилен, 1,3-пентадиен; спирты: бутиловый, метиловый, этиловый, фурфурол*, циклогексанол*, этихлоргидрин, этилацетат	Ацетальдегид, акроленин, бензины автомобильные, бензины- растворители, бензин Б-70, бутилметакрилат*, гексан, гептан, дипропиламин, изооктилен, керосин авиационный, керосин тракторный, нефть сырья ромашкинская, сероводород, тетрагидрофуран, топливо дизельное зимнее, trimетиламин, формальгликоль, этилмеркаптан, эфир дигубтиловый	Диэтиловый эфир этиленгликоля, 1,1,3-триэтоксибутан

Категория взрывоопасной смеси	Группа взрывоопасной смеси			
	A	B	G	D
3	Газ коксовый (30% CH_4 , 60% H_2 , 10% смеси CO , N_2 , C_nH_m), газ светодиодный, этилен	Окись пропилены, окись этилена	Эфир серный (дизтиловый)	—
4	Водород, водяной газ	—	—	Сероуглерод

* Температура вспышки этих веществ $> 45^\circ\text{C}$. Взрывоопасность их определяется проектировщиками и эксплуатирующими организациями в зависимости от температуры, которую будет иметь среда в процессе производства.

При выборе электрооборудования для нефтехимических производств следует руководствоваться данными о категории и группе исходных, промежуточных и конечных продуктов. Электрооборудование, изготовленное для более опасной среды можно применять в менее опасной. Например, электродвигатели, пригодные для среды 2Б, можно использовать в средах 1А, 1Б, 2А и 2Б.

15.6. Безопасная эксплуатация сосудов, работающих под давлением

Все сосуды, работающие под давлением, подлежат испытанию после их изготовления. Гидравлическое испытание сосудов и их элементов, предназначенных для работы при температуре стенок до 200°C , должно проводиться пробным давлением, указанным в табл. 15.13.

Гидравлическое испытание сосудов, работающих под давлением при температуре стенок выше 200°C , должно проводиться пробным давлением $P_{\text{пр}}$, определяемым по формуле:

$$P_{\text{пр}} = 1,25 P \frac{\sigma_{20}}{\sigma_f}$$

Для управления работой и обеспечения нормальных условий эксплуатации сосуды должны быть снабжены: 1) приборами для измерения давления и температуры среды; 2) предохранительными устройствами; 3) запорной арматурой; 4) указателями уровня жидкости.

Таблица 15.12

**Распределение взрывоопасных смесей по категориям и группам
(по «Правилам изготовления взрывоопасного и рудничного электрооборудования»)**

	Группа взрывоопасной смеси				
	T1	T2	T3	T4	T5
1	Аминак, амил хлористый, ацетонитрил, бензотрикторид, этилхлорид хлористый, 1,2-дихлорпропан, дихлорэтан, изобутилен, кислота уксусная, метан, с-метилстирол, метил хлористый, трахторхлороптан, трифтогорхлоропен, трифтогортаин, трахторхлорэтилен, циклогексанон	Аликилбензол, амилацтат, ангидрид уксусный, ацетиляцетон, ацетил хлористый, винилацетат, динопроптиламин, изопрен, изопропилямин, метил метакринат, моновозбутыламин, метилмераптан, 2-метилтетраен, пропилямин; спирты: бутоловый третичный, изопропиловый, изобутиловый, трифтогорхлорин, трихлорэтан, хлористый изобутиль, этиламин, этилендиамин	Дизобутиламин, скандар, уайт-спирит, циклогексан, циклогексанмин	Тетраметилдиметан	

Категории взрывоопасных смесей

Группа взрывоопасных смесей

	T1	T2	T3	T4	T5
2	Ацетон, бензол, бензин Б-100/130, винил хлори- стый, дистиллированная вода, тант, изопропилбензоль, кси- тол, кислота салиевая, си- нтилакрилат, окись угле- вода, пиролин, пропан, сти- рол, толуол, триэтиламин, хлорбензоль, цикlopентади- ен, этан, этан хлористый, этилбензоль, эфир дигазопро- пиловый	Бензин Б-95/130, бутан, бутилацетат, бутылпро- пивнат, дивинил, диме- тиламин, диоксан, 4,4- диметилоксан, изопрен, метилакрилат, мети- тан, метилфуран, ме- тилизобутилкетон, ни- трил акриловой кислоты, нитроциклогексан, окись мезитана, пентан, пропи- лен, 1,3-пентадиен, окись 2-метил-2-бутена: спирты: бутиловый, фуран, эпи- хлоргидрин, этилацетат	Акроленин, алдегиды, изовалерановый, бензи- ны автомобильные, бен- зины-растворители, бен- зин Б-70, гексан, гептан, дипропилямин, изобути- лен, керосин авиацион- ный и тракторный, нефть сырая романская, се- роводород, тетрагидрофу- ран, триметиламин, форми- альгликоль, этилмеркан- тат, этилпелозоль, эфир петролейный	Ацетальдегид, дигуби- ловый эфир, дигтиловый эфир этиленгликоля; 1,1,3-триэтоксигутан	Дигтиловый эфир
3	Газ коксовый, газ све- тильный, этилен	Окись этилена, окись пропилена	—	—	Серауглерод
4	Водород, водяной газ (70% H ₂ , 30% N ₂)	Ацетилен	—	—	—

Таблица 15.13

Пробные давления для проведения гидравлических испытаний сосудов, работающих под давлением

Наименование сосудов	Рабочее давление, МПа	Пробное давление на заводе-изготовителе
Все сосуды, кроме литых	<0,5	$1,5P \frac{\sigma_{20}}{\sigma_T}$, но не менее 0,2 МПа
	>0,5	$1,25P \frac{\sigma_{20}}{\sigma_T}$, но не менее $P + 0,3$ МПа
Литые	Независимо	$1,5P \frac{\sigma_{20}}{\sigma_T}$, но не менее 0,3 МПа

П р и м е ч а н и е. σ_{20} — допустимое напряжение по пределу текучести при 20 °С;
 σ_T — допустимое напряжение по пределу текучести при рабочей температуре.

Количество предохранительных клапанов, их размеры и пропускная способность должны быть выбраны по расчету так, чтобы в сосуде не могло образоваться давление, превышающее рабочее более чем на 0,05 МПа (0,5 кгс/см²) для сосудов с давлением до 0,3 МПа (3 кгс/см²) включительно, на 15% — для сосудов с давлением от 0,3 до 6,0 МПа и на 10% — для сосудов с давлением выше 6,0 МПа.

«Рекомендации по установке предохранительных клапанов. РПК-66», обязательными при проектировании нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов, определено, что на каждом аппарате должны устанавливаться аварийные (рабочие) предохранительные клапаны исходя из расчетного (на прочность) давления аппарата. На тех аппаратах, которые не оборудованы устройствами автоматического регулирования давления или блокировки с источником давления, необходимо устанавливать второй (контрольный) предохранительный клапан, сброс от которого осуществляется в закрытую систему.

Расчетное (на прочность) рабочее давление — максимальное допускаемое давление, исходя из которого проводится расчет всех элементов аппарата на прочность.

С целью уменьшения сбросов от предохранительных клапанов величина расчетного (рабочего) давления в сосудах и аппаратах должна превышать нормальное технологическое (оперативное) давление в следующих пределах:

1) для сосудов и аппаратов, в которых хранятся или обрабатываются нейтральные вещества, на 10%, но не менее чем на 0,1 МПа (1 кгс/см²);

2) для сосудов и аппаратов с взрывоопасными или высокотоксичными веществами:

а) при установке на этих аппаратах одной системы предохранительных клапанов — на 10%, но не менее чем на 0,2 МПа (2 кгс/см²);

б) при установке на этих аппаратах двух систем предохранительных клапанов (рабочих и контрольных) — на 15%, но не менее чем на 0,3 МПа (3 кгс/см²).

Установочное давление рабочих предохранительных клапанов следует принимать равным расчетному (рабочему) давлению аппарата, а контрольных — на 5%, но не менее чем на 0,1 МПа (1 кгс/см²) ниже расчетного давления.

Рекомендации по направлению сбросов от предохранительных клапанов приводятся в табл. 15.14.

Таблица 15.14

Рекомендации по направлению сбросов от предохранительных клапанов
(по «Рекомендациям по установке предохранительных клапанов РПК-66»)

Сбрасываемые продукты	Температура сбрасываемого продукта, °С	Направление сброса от аварийного клапана	Направление сброса от контрольного клапана
Вода чистая или загрязненная нефтепродуктами	<100	В промкализацию	—
Вода, содержащая различные химические вещества	<100	В одну из специальных канализаций (в зависимости от того, каким продуктом загрязнена вода)	—
Воздух, водяной пар или водород	<200	В атмосферу через свечу	—
Водородсодержащий газ	>200	То же	—
Нефтяные газы (углеводороды C ₁ —C ₄). Смесь паров нефтепродуктов с газами	<200	В атмосферу	—
Жидкие нефтепродукты	>200	То же	—
Сжиженные нефтяные газы. Сжиженные газы в смеси с другими продуктами	<80	В емкость с газоотводом	—
Сероводород	—	В атмосферу через сепаратор	—
Аммиак в газовой фазе	—	В атмосферу через поглотитель	—
Аммиак в жидкой фазе	—	В атмосферу через свечу	—
Нефтепродукт в смеси с фенолом, крезолом, фурфуролом	<100	В атмосферу через специальный сепаратор и свечу	—
Жидкие кислоты и щелочи	>100	То же	—
	—	В специальную канализацию или в емкость с газоотводом в атмосферу	В емкость после охлаждения

15.7. Перечень основных нормативных документов по технике безопасности, пожарной безопасности и противопожарной защите, охране труда и промышленной санитарии, используемых в нефтехимической промышленности

Но- мер по пор.	Наименование документа	Кем и когда утвержден
1	Положение об организации работы по охране труда, технике безопасности и промышленной санитарии на предприятиях и в организациях Миннефтехимпрома СССР	Приказом Миннефтехимпрома СССР от 27.09.66
2	Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением	Госгортехнадзором СССР 19.05.70
3	Типовое положение по организации гибких работ во взрыво- и пожароопасных производствах химической и металлургической промышленности	Госгортехнадзором РСФСР 16.08.63
4	Правила безопасности во взрывоопасных и взрыво-пожароопасных химических и нефтехимических производствах (ПБВХП—74)	Госгортехнадзором СССР 23.12.74
5	Положение о Госгортехнадзоре СССР	
6	Правила безопасности при эксплуатации нефтегазоперерабатывающих заводов (ПТБ НП—73)	Постановлением Совета Министров СССР от 1.02.68 Миннефтехимпромом СССР 1.03.73, Госгортехнадзором СССР 10.04.73, ЦК профсоюза рабочих нефтяной, химической и газовой промышленности 29.01.73
7	Перечень предприятий и объектов, подконтрольных органам Госгортехнадзора СССР, входящих в состав Миннефтехимпрома СССР	Министром нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР и председателем Госгортехнадзора СССР 30.04.68
8	Правила и нормы техники безопасности и промышленной санитарии для проектирования, строительства и эксплуатации производств этилена, синтетического этилового спирта и синтетического каучука	Госкомитетом Совета Министров СССР по химии 14.12.60 и Президиумом ЦК профсоюза рабочих нефтяной и химической промышленности 29.11.60
9	Временные нормы и правила по технологическому проектированию фальцевых систем нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий ВНиПФ 01—74	Миннефтехимпромом СССР 18.12.74
10	Правила технической эксплуатации и безопасности обслуживания газопылеулавливающих установок	В/О по очистке газов и пылеулавливанию 2.06.72
11	Инструкция по организации и безопасному ведению работ в закрытой аппаратуре на предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР	Приказом Миннефтехимпрома СССР от 11.06.69

Но- мер по пор.	Наименование документа	Кем и когда утвержден
12	Инструкция по организации и ведению работ в газоопасных местах на предприятиях химической, металлургической и нефтеперерабатывающей промышленности, подконтрольных Госгортехнадзору РСФСР	Госгортехнадзором РСФСР 7.12.61
13	Технические условия установки газоанализаторов-сигнализаторов ТУ-газ-75	Миннефтехимпромом СССР 26.12.75
14	Воздухоразделительные установки. Правила техники безопасности при эксплуатации ОСТ 26-04-907-73	Приказом Минхимнефтемаша от 26.08.74
15	Положение о технологических регламентах производства продукции в организациях и на предприятиях Миннефтехимпрома СССР	Приказом Миннефтехимпрома СССР от 3.05.67
16	Рекомендации по установке предохранительных клапанов РПК-66	Заместителем министра нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР 26.04.67
17	Производственные здания промышленных предприятий. Нормы проектирования. СНИП II-М.2-72	Госстроем СССР 3.04.72
18	Указания по проектированию электрического освещения производственных зданий СН 203-62	Госстроем СССР 19.01.62
19	Временная инструкция по эксплуатации взрывозащищенного электрооборудования на предприятиях Миннефтехимпрома СССР	Заместителем министра нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР 12.08.70
20	Правила устройства электроустановок (ПУЭ)	—
21	Указания по проектированию и устройству молниезащиты зданий и сооружений СН 305-69	Госстроем СССР 25.06.69
22	Правила защиты от статического электричества в производствах химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности	Заместителем министра химической промышленности и заместителем министра нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР 31.01.72
23	Правила техники безопасности при обслуживании электроустановок потребителя	Госэнергонадзором 12.04.69
24	Правила изготовления взрывозащищенного и рудничного оборудования (ПИВРЭ)	Минэлектропромом СССР 31.10.67
25	Правила технической эксплуатации теплоиспользующих установок и тепловых сетей и правила техники безопасности теплоиспользующих установок и тепловых сетей	Госэнергонадзором 15.06.72

Но- мер по пор.	Наименование документа	Кем и когда утвержден
26	Положение о военизированной газоспасательной службе Миннефтехимпрома СССР	Приказом Миннефтехимпрома СССР от 15.10.75
27	Руководство по безопасной эксплуатации мокрых газогольдеров, предназначенных для горючих газов	Минхимпромом 17.05.71
28	Нормативы по технике безопасности на различные типы насосов, перекачивающие ядовитые, огне- и взрывоопасные жидкости	Заместителем министра химической промышленности 29.03.66 и заместителем министра химического и нефтяного машиностроения 11.11.66
29	Правила и нормы техники безопасности и промышленной санитарии для проектирования, строительства и эксплуатации производств этилена, синтетического этилового спирта и синтетического каучука	Госкомитетом Совета Министров СССР по химии 14.12.60
30	Нормативы техники безопасности и промышленной санитарии на холодильное оборудование для химических и нефтехимических производств	Министерством химического и нефтяного машиностроения 24.10.69
31	Правила технической эксплуатации металлических резервуаров и инструкция по их ремонту	Главнефтехсанбом РСФСР 15.05.70
32	Правила безопасности в газовом хозяйстве	Госгортехнадзором СССР 28.10.69
33	Технологические стальные трубопроводы с условным давлением до 100 кгс/см ² включительно. Нормы проектирования. СНиП II-Г.14-62	Госстройем СССР 12.04.63
34	Правила устройства и безопасной эксплуатации трубопроводов для горючих, токсичных и сжиженных газов (ПУГ-69)	Госгортехнадзором СССР 17.09.69
35	Руководящие указания по эксплуатации, ревизии, ремонту и отбраковке технологических трубопроводов с давлением до 100 кгс/см ² (РУ-75)	Заместителем министра нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР 16.12.74
36	Инструкция по борьбе с пирофорными соединениями при эксплуатации и ремонте нефтезаводского оборудования	Миннефтехимпромом СССР 18.12.74
37	Инструкция по организации и безопасному производству ремонтных работ на предприятиях и в организациях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности	Миннефтехимпромом СССР 25.07.73

Но- мер по пор.	Наименование документа	Кем и когда утвержден
38	Положение о порядке инструктажа и обучения рабочих безопасным приемам и методам работы на предприятиях и в организациях Миннефтехимпрома СССР	Приказом Миннефтехимпрома СССР от 9.07.70
39	Положение о порядке проверки знаний правил, норм и инструкций по технике безопасности руководящими и инженерно-техническими работниками предприятий и организаций Миннефтехимпрома СССР	Приказом Миннефтехимпрома СССР от 12.06.69
40	Положение о расследовании и учете несчастных случаев на производстве	Постановлением Президиума ВЦСПС от 20.05.66
41	Указания по определению категории производств по взрывной, взрывопожарной и пожарной опасности (СН 463-74)	Госстроем СССР 1.07.74
42	Методика категорирования производств химической промышленности по взрывной, взрывопожарной и пожарной опасности в соответствии со СНиП II-М.2-72	Заместителем министра химической промышленности 6.12.73
43	Правила пожарной безопасности при эксплуатации предприятий химической промышленности	Минхимпромом 25.06.67
44	Противопожарные нормы проектирования зданий и сооружений СНиП II-Л.5-70	Госстроем СССР 16.09.70
45	Типовые правила пожарной безопасности для промышленных предприятий	ГУПО МВД СССР 25.08.54
46	Правила пожарной безопасности при проведении сварочных и других огневых работ на объектах народного хозяйства	ГУПО МВД СССР 29.12.72
47	Типовая инструкция по организации безопасного проведения огневых работ на взрывоопасных и взрывопожароопасных объектах	Госгортехнадзором СССР 7.05.74
48	Указания по тушению пожаров нефти и нефтепродуктов в резервуарах	ГУПО МВД СССР 18.04.73
49	Рекомендации по тушению пожаров спиртов в резервуарах	ГУПО МВД СССР 26.07.71
50	Временные указания по тушению пожаров в кабельных туннелях и помещениях высокократной воздушно-механической пелей	ГУПО МВД СССР 9.06.69
51	Основные положения по проектированию лафетных установок на заводах синтетического каучука	Главкаучуком 30.06.73

Но- мер по пор.	Наименование документа	Кем и когда утвержден
52	Технические указания по защите от пожара колонных аппаратов на технологических наружных установках заводов промышленности синтетического каучука	Главкаучуком 11.05.73
53	Временные указания по проектированию лафетных установок пожаротушения на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях	Техническим циркуляром В/О «Нефтехим» № 3 от 26.08.70
54	Основные положения по проектированию стационарных пенных установок тушения пожаров в производственных и складских помещениях предприятий промышленности синтетического каучука	Главкаучуком 12.06.72
55	Временные рекомендации по проектированию автоматических водопеновых локализующих пожар установок для предприятий по производству синтетического каучука	Главкаучуком 26.10.70
56	Временные указания по проектированию стационарных пенных установок пожаротушения высокократной воздушно-механической пеной в помещениях для легковоспламеняющихся и горючих жидкостей на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях	Техническим циркуляром В/О «Нефтехим» № 4 от 26.08.70
57	Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий СН 245—71	Госстроем СССР 5.11.71
58	Санитарные правила организации технологических процессов и гигиенические требования к производственному оборудованию	Заместителем министра здравоохранения СССР 4.04.73
59	Инструкция по санитарному содержанию помещений и оборудования производственных предприятий	Заместителем главного санитарного врача СССР 31.12.66
60	Нормы проектирования отопления и вентиляции промышленных предприятий нефтегазоперерабатывающей промышленности НОВНП—67	Миннефтехимпромом СССР 24.02.67
61	Санитарные нормы и правила по ограничению шума на территории и в помещениях производственных предприятий	Заместителем главного санитарного врача СССР 30.04.69
62	Санитарные правила проектирования, оборудования и содержания складов для хранения сильнодействующих ядовитых веществ (СДЯВ)	Главным санэпидуправлением Минздрава СССР 24.06.65
63	Общие санитарные правила по хранению и применению метанола	Заместителем главного санитарного врача СССР 4.11.65

Но- мер по пор.	Наименование документа	Кем и когда утвержден
64	Санитарные правила проектирования, оборудования, эксплуатации и содержания производственных и лабораторных помещений, предназначенных для проведения работ со ртутью, ее соединениями и приборами с ртутным заполнением	Заместителем главного санитарного врача СССР 6.03.69
65	Правила и нормы техники безопасности и промышленной санитарии для проектирования, строительства и эксплуатации производств фенола и ацетона из кумола	Госкомитетом Совета Министров СССР по химии 29.10.62
66	Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений	Главным государственным санитарным инспектором 25.06.60 и председателем Государственного комитета Совета Министров СССР по использованию атомной энергии 21.07.60
67	Временные общие санитарные правила при работе с дихлорэтаном	Наркомздравом СССР 17.09.40
68	Типовая инструкция по наливу, сливу и транспортировке жидкого аммиака в железнодорожных цистернах	Минхимпромом 14.11.67
69	Инструкция по технике безопасности при обработке железнодорожных цистерн из-под химических продуктов	Приказом Наркомхимпрома от 19.09.41 № 209
70	Инструкция по наливу, сливу и перевозке сжиженных углеводородных газов (пропана, бутана, пропилена, бутилена и их смесей) в железнодорожных цистернах	Газпромом СССР 23.11.64
71	Инструкция по наливу, перевозке, приемке, опорожнению и эксплуатации цистерн для жидкого хлора	Госкомитетом Совета Министров СССР по химии 10.12.60
72	Указания по расчету рассеивания в атмосфере вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий СН 369-74	Госстроем СССР 17.04.74
73	Типовое положение по организации контроля за состоянием воздушной среды во взрыво- и пожароопасных химических производствах и опытно-промышленных цехах	Госгортехнадзором РСФСР 22.12.64
74	Временная инструкция о порядке использования, обеспечения и хранения средств защиты на предприятиях Миннефтехимпрома СССР	Заместителем министра нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР 30.10.70

Литература

- Личецкий Б. А., Пряников В. И. Охрана труда, техника безопасности и пожарная профилактика на предприятиях химической промышленности. М., «Химия», 1976. 438 с.
- Барятин А. Н., Иванов Е. Н. Пожаротушение на предприятиях химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. М., «Химия», 1971. 414 с.
- Монахов В. Г. Методы исследования пожарной опасности веществ. М., «Химия», 1972. 414 с.
- Таубкин С. И., Таубкин И. С. Пожаро- и взрывоопасность пылевидных материалов и технологических процессов их переработки. М., «Химия», 1976. 263 с.
- Вредные вещества в промышленности. Изд. 7-е. Л., «Химия», 1976—1977, т. 1, 592 с.; т. 2, 624 с., т. 3, 608 с.
- Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. Справочник. Под общ. ред. И. В. Рябова. М., «Химия», 1970. 336 с.
- Пределенно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе. Изд. 2-е. Л., «Химия», 1975. 456 с.
- Янтарский С. А. Самовоспламенение газов и паров. М., ГИАП, 1966. 185 с.

16. СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОБРЕТАТЕЛЬСКОМ И ПАТЕНТНОМ ПРАВЕ

16.1. Советское изобретательское право (основные понятия)

О т к р и т и е м признается установление неизвестных ранее объективно существующих закономерностей, свойств и явлений материального мира, вносящее керейные изменения в уровень познания.

Приоритет открытия определяется по дню публикации, раскрывающей его сущность, либо по дате доведения его иным путем до сведения третьих лиц, либо по дате поступления заявки на открытие в Государственный комитет Совета Министров СССР по делам изобретений и открытий.

И з о б р е т е н и е — новое и обладающее существенными отличиями техническое решение задачи в любой области народного хозяйства, социально-культурного строительства или обороны страны, дающее положительный эффект.

Новизна заявки на изобретение определяется на конкретную дату — дату приоритета, устанавливаемую по дню поступления ее в Госкомитет Совета Министров СССР по делам изобретений и открытий, а при наличии спора — по дню сдачи заявки на почту или дню регистрации заявки на предприятии. При совпадении дат приоритета все авторы, упомянутые в заявках, рассматриваются как соавторы. Новизна утрачена, если сам автор или другое лицо, злоупотребив доверием автора, разгласил сущность изобретения, т. е. раскрыл его для неопределенного круга лиц, или если с момента открытого применения изобретения прошло более 4 месяцев. Под неопределенным кругом лиц понимают лиц, которым сущность изобретения становится известной не в силу их служебного положения.

Р а ц и о н а л и з а т о р с к о е п р е д л о ж е н и е — это техническое решение, новое и полезное для предприятия, которому оно подано. Рационализаторское предложение может быть направлено на изменение конструкции изделий, технологии производства, свойств материалов и т. п.

Практическое осуществление изобретения называется его использованием. В СССР право на использование изобретения, охраняемого авторским свидетельством, является исключительным, принадлежит государству и не ограничено по сроку. Этим обусловлена недопустимость отзыва заявки на выдачу авторского свидетельства, а также обмена авторского свидетельства на патент, поскольку это привело бы к утрате уже возникших прав государства.

Право патентования изобретения за границей принадлежит только государству, даже в тех случаях, когда оно осуществляется от имени автора. Исключительное право государства на изобретение имеет место и при заключении внешне-торговых сделок.

Признание технического решения в качестве изобретения является компетенцией государственной научно-технической экспертизы изобретений, осуществляется Всесоюзным научно-исследовательским институтом государственной патентной экспертизы (ВНИИГПЭ) и удостоверяется либо авторским свидетельством, либо патентом в соответствии со ст. 110 «Основ гражданского законодательства Союза ССР и союзных республик» и п. 1 «Положения об открытиях, изобретениях и рационализаторских предложениях» Госкомитета Совета Министров СССР по делам изобретений и открытий.

Различия между авторским свидетельством и патентом заключаются в следующем:

а) по авторскому свидетельству — исключительное право использования изобретения бессрочно принадлежит государству, а по патенту оно закреплено на срок действия патента (15 лет) за изобретателем или его правопреемником при условии уплаты ежегодных патентных пошлин;

б) получение и поддержание в действии авторского свидетельства не сопряжено с уплатой пошлин, кроме того, оно при бессрочном действии 'предоставляет авторам изобретения права и льготы (право на вознаграждение, льготы трудовые, жилищные и др.).

16.2. Составление заявки на изобретение

Правильно составить заявку как по форме, так и по содержанию — первейшая обязанность заявителя, ибо от этого зависит эффективная защита государственного приоритета на изобретение и самого изобретения.

Заявка составляется в строгом соответствии с «Указанием по составлению заявки на изобретение» (ЭЗ-1-74). Заявка состоит из следующих документов:

аннотация (3 экз.);

заявление о выдаче авторского свидетельства (3 экз.);

описание изобретения с формулой (3 экз.);

чертежи, схемы, если они необходимы для раскрытия сущности изобретения (3 экз.);

справка о творческом участии каждого из соавторов в создании изобретения (1 экз.);

заключение о новизне, существенных отличиях и положительном эффекте предлагаемого решения (2 экз.);

справка о патентном исследовании (1 экз.);

акт испытания (1 экз.).

Каждая заявка должна относиться только к одному изобретению. Объединение в одной заявке двух и более объектов (например, вещество и способ его получения) допускается в том случае, если они служат единой цели и могут быть применены лишь совместно.

Аннотация содержит название изобретения; указание на область, к которой относится изобретение; цель, достижаемую изобретением; краткое изложение сущности изобретения; перечень других областей применения. Следует использовать общепринятую в данной области терминологию. Объем аннотации — не более 150 слов.

Заявление о выдаче авторского свидетельства в зависимости от того, кто является заявителем, может быть написано в одной из следующих двух форм:

заявление от предприятия с указанием действительных авторов изобретения и просьбой выдачи авторского свидетельства авторам и свидетельства предприятию на изобретение, созданное в связи с выполнением служебного задания;

заявление от авторов на изобретение, созданное не в связи с выполнением служебного задания.

В первом случае заявление подписывает руководитель предприятия и авторы, подпись руководителя скрепляется печатью. Наименование предприятия указывается полностью, для переписки по заявке указывается адрес предприятия.

Описание изобретения должно полностью раскрывать техническую сущность изобретения и иметь при этом следующую структуру: название изобретения и индекс международной классификации изобретений (МКИ), область техники, к которой относится изобретение, и область его использования, характеристика аналогов изобретения, прототипа, критика прототипа, цель изобретения, сущность изобретения и его отличительные признаки, перечень фигур на чертеже (при его наличии), примеры конкретного выполнения изобретения и его эффективность, формула изобретения. При написании всех разделов соблюдается единство терминологии, системы единиц измерения.

Название должно быть кратким и соответствовать сущности изобретения. Если в заявке содержатся два разных объекта, которые служат единой цели и на дату подачи заявки могут применяться лишь совместно, название должно включать названия обоих объектов.

Описание начинают с указания области техники, к которой относится изобретение, и преимущественной области его использования.

При характеристике аналогов изобретения сообщают об объектах того же назначения, что и заявляемый, сходных с ним по технической сущности и по эффекту; описывают существенные их признаки, которые общи или сходны с признаками предлагаемого объекта. Указываются и недостатки аналогов, которые полностью или частично устраняются в заявляемом изобретении.

Далее описывают конкретный объект, наиболее близкий аналог заявленного, — прототип. При этом отмечают все существенные признаки прототипа, общие с заявляемым объектом. Здесь же приводится библиографическая ссылка на источник, в котором описан прототип. Критикуя прототип, указывают только те его недостатки, которые устраняются изобретением, и на причины, порождающие их.

Цель изобретения излагается объективно и обоснованно без утверждений рекламного характера. Она должна быть причинно связана с признаками, перечисленными в формуле изобретения. Можно упоминать и другие цели, достижимые изобретением и не приводимые в формуле. После цели изобретения кратко излагают содержание его в виде совокупности всех существенных признаков с выделением отличительных; при этом должна быть раскрыта связь между новой совокупностью признаков и достижимым положительным эффектом.

В описании изобретения, включающем два разнородные объекта (например, «Способ получения дикарбоновых кислот и реактор для его осуществления»), приводится подробное описание каждого объекта, объясняется, почему они могут быть использованы лишь совместно.

После описания сущности должен быть приведен список чертежей с перечнем всех используемых фигур.

Затем даются примеры конкретного осуществления изобретения. Характеризуя устройство вначале описывают конструкцию в статическом состоянии, а затем в действии, ссылаясь на цифровые обозначения на чертежах.

Описание примеров выполнения способа начинают с перечисления приемов, операций, которые надо осуществить для достижения цели изобретения. Далее указываются реальные режимы, при которых проводится процесс (температура, давление, концентрация и т. п.). Примеры должны содержать данные о количестве исходных и конечных продуктов (в единицах объема или массы), их выходе, селективности, конверсии, приемах выделения целевого продукта, а также иные сведения, необходимые для воспроизведения способа. Если в формуле изобретения приводят большой интервал условий, следует дать примеры осуществления способа как при оптимальных, так и при граничных значениях этого интервала.

В примерах изобретения на вещество должны быть приведены качественные и количественные характеристики исходных продуктов, данные о его химическом строении, физико-химических свойствах, раскрыт способ получения, указана область применения и назначение, приведено сопоставление данного вещества с аналогами. При количественной характеристике нельзя пользоваться неопределенными выражениями типа «около», «примерно».

В конце описания помещают данные о значимости изобретения, но не в декларативной форме, а на основе конкретных данных, выражающих ожидаемый технико-экономический или иной эффект.

Описание заканчивается формулой изобретения, т. е. кратким изложением признаков изобретения, характеризующим его новизну, цель и объем охраны. Правовое значение формулы изобретения заключается в том, что она устанавливает объем прав изобретателя. По ней определяют и факт внедрения изобретения. Формулу принято излагать одним предложением, содержащим две части. Первая, ограничительная часть, содержит известные признаки, общие с признаками прототипа; вторая, отличительная, включает новые признаки. Между ограничительной и отличительной частями формулы приводится цель изобретения. Цель указывает на положительный эффект, который может быть получен в результате реализации изобретения и который причинно обусловлен всей совокупностью существенных признаков, включенных в формулу изобретения.

В отличительной части формулы содержатся новые существенные признаки объекта, отличающие его от прототипа, которые в совокупности с признаками, приведенными в ограничительной части, необходимы и достаточны для решения

технической задачи, для достижения цели изобретения. Существенные отличия изобретения должны характеризоваться в отличительной части формулы не постановкой технической задачи, а конкретными средствами ее решения.

В зависимости от вида объекта изобретения построение формулы изобретения может быть различным.

Устройство должно характеризоваться конструктивными признаками, т. е. наличием новых для данного объекта узлов, деталей и механизмов, взаимным их расположением, новой взаимосвязью или новой формой известных деталей, узлов и механизмов, материалом, из которого выполнена деталь, узел или сам объект и др. Формула должна характеризовать объект в статическом состоянии, признаки излагаются в виде существительных и прилагательных, в связи между ними — в виде кратких причастий.

В формуле изобретения на способ признаки объекта изобретения представляют собой перечень последовательного ряда действий (приемов, операций). В ограничительной части действия описываются отглагольными существительными (обжиг, охлаждение, кристаллизация и т. д.), в отличительной части формулы — глаголами действительного залога, изъявительного национальности, стоящими в настоящем времени, третьем лице множественного числа. Если параметры и другие характеристики действий имеют численное выражение, оно должно быть указано двумя числами, определяющими минимальные и максимальные размеры, при которых достигается цель изобретения.

В формуле изобретения вещество может характеризоваться входящими в его состав ингредиентами, их количественным соотношением (для растворов, сплавов, катализаторов, смесей и т. д.); новой структурой одного из ингредиентов, без изменения качественного и количественного состава или с одновременным их изменением; качественным (атомы определенных элементов) и количественным (число атомов каждого элемента) составами, химической связью между атомами и взаимным расположением атомов в молекуле, выраженным посредством структурной формулы молекулы химического соединения.

Количественное содержание каждого ингредиента выражают в любых единицах (% , частях по массе или объему), но обязательно двумя числами, характеризующими минимальные и максимальные пределы содержания. При выражении содержания ингредиента в % по массе (что является наиболее распространенным) сумма минимальных значений содержания должна быть < 100%, а сумма максимальных значений > 100%.

Формула на новое соединение составляется без разделения на ограничительную и отличительную части. Она должна содержать наименование химического соединения по одной из принятых номенклатур, его структурную формулу с указанием значений заместителей и назначение соединения.

Когда новое соединение (группа соединений) имеет структуру, относящуюся к известной группе (ряду) химических соединений, надо привести кроме наименования соединения и его структурной формулы также назначение такого соединения, обусловленное либо закономерными для данной структуры известными, либо новыми свойствами.

Формула изобретения на применение составляется без разделения признаков на ограничительные и отличительные. Формула начинается со слова «применение», затем идет наименование известного объекта, затем слово «в качестве» и указывается новое назначение известного объекта. Цель изобретения, как правило, не указывается. Однако, если при применении известного объекта по новому назначению достигается специфический для данного случая положительный эффект, цель изобретения вводится в формулу, обычно в ее конец. Название изобретения на применение — это наименование объекта, в качестве которого применяется известный объект.

Если существенные признаки изобретения не исчерпывают его основной технической характеристики и требуют дальнейшего развития, составляется многозвенная формула. Она излагается в виде нескольких пунктов, в первом из которых указываются существенные признаки, а в остальных, дополнительных, — признаки, развивающие, уточняющие или конкретизирующие существенные признаки первого пункта. Такими частными признаками могут быть, например, конкретная форма, материал, соотношение размеров устройства, конкретные вещества или оборудование для осуществления способа. Технические решения,

изложенные в дополнительных пунктах, должны иметь смысл только в сочетании с техническим решением по первому пункту. Поэтому в дополнительных пунктах должны присутствовать все признаки из первого пункта формулы. Признаки дополнительных пунктов могут уточнять, конкретизировать не только техническое решение по первому пункту, но и решения, изложенные в других дополнительных пунктах. Все пункты нумеруются в порядке возрастания. Объем изобретения, как правило, определяется совокупностью всех признаков только первого пункта. Дополнительные пункты формулы не имеют самостоятельного правового значения. Однако, если изобретение относится к двум или большему числу объектов, каждый объект характеризуется в формуле отдельным пунктом, независимым от остальных пунктов.

Чертежи и схемы должны быть строго согласованы с текстом описания и пронумерованы. В правом верхнем углу листа указывают название изобретения, в правом нижнем углу ставят подписи начальника патентного подразделения и автора (соавторов) изобретения.

Справка о творческом участии содержит сведения о том, какое участие принимал каждый соавтор в создании изобретения, его конкретного признака. Справку подписывают все соавторы (при подаче заявки соавторами в Комитет непосредственно) или руководитель организации и соавторы (при подаче заявки организацией). Подпись руководителя скрепляется печатью.

Заключение о новизне, существенных отличиях и положительном эффекте предлагаемого решения должны содержать следующие сведения: о проведенных патентных исследованиях в связи с выявлением изобретения и подачей заявки; о возможных областях применения в народном хозяйстве; об ожидаемом технико-экономическом или ином эффекте при использовании предложенного объекта.

Заключение подготавливают и подписывают компетентные специалисты, руководителя патентного подразделения и утверждает руководитель организации, подпись которого скрепляют печатью.

Справка о патентном исследовании включает следующие сведения: название выявленного объекта; существенные признаки; перечень стран, по которым просмотрена патентная документация; индекс международной или национальной классификации; перечень просмотренных материалов; названия выявленных аналогов; существенные признаки заявляемого объекта, общие с прототипом; отличительные признаки заявляемого объекта; положительный эффект.

Справку подписывают начальник патентного подразделения и все соавторы.

Акт испытания. В случае необходимости (например, для подтверждения эффективности изобретения) к материалам заявки должен быть приложен акт испытания заявленного изобретения, заверенный и подписанный в установленном в данной организации порядке. Акт испытаний должен содержать данные о месте и сроках испытаний; название проводившей их организации; характеристику образца, подтверждающую, что он имеет те же признаки, что и заявляемый объект, количественные результаты испытания, подтверждающие технико-экономическую эффективность.

16.3. Зарубежное патентование

Способность изобретения быть запатентованным (его патентоспособность) в каждой отдельной стране определяется тем, насколько предлагаемое к патентованию техническое решение удовлетворяет требованиям национального патентного законодательства.

Как правило, необходимыми условиями зарубежного патентования изобретения являются его промышленное использование в народном хозяйстве ССР (в этом случае появляется возможность демонстрации его на практике представителям зарубежных фирм, что является наиболее действенным фактором для коммерческой реализации изобретения); патентоспособность (охраноспособность) относительно выбранных стран патентования; высокий технический уровень изобретения.

Выбор стран патентования изобретения должен отвечать основным целям патентования, сформулированным в Указаниях о порядке патентования совет-

ских изобретений за границей (ЗП-5—74): «Патентование советских изобретений за границей производится с целью защиты экономических интересов ССР, как правило, при поставке экспортной продукции (машин, материалов, приборов, оборудования), в том числе комплектных поставок, продаже лицензий иностранным фирмам».

При этом учитывается новизна объекта (мировая или локальная); возможность получения «авозного патента»; характеристика объекта патентования; уровень развития данной области техники или технологии в возможной стране патентования; наличие сырьевых ресурсов; особенности патентного законодательства; результаты коньюнктурных исследований и данные прогнозов.

Зарубежное патентование изобретений в нефтехимической отрасли целесообразно в таких случаях:

разработан процесс или катализатор для получения вещества массового спроса *;

разработан катализатор, открывающий возможность осуществить принципиально новую реакцию;

получено химическим путем новое вещество, имеющее или могущее иметь важное практическое значение;

разработана принципиально новая конструкция технологического аппарата важного промышленного процесса;

разработана принципиально новая схема технологического процесса;
найдено новое промышленное применение известному веществу.

В числе других требований к объекту при зарубежном патентовании изобретений в области нефтехимии — возможность контроля за использованием изобретения по готовому продукту, изделию, а также наличие секретов производства («ноу-хау») в объекте. Если в изобретении, хотя бы и очень эффективном, эти условия не соблюдены, патентование его нецелесообразно: когда изобретение может быть осуществлено по описанию, приложенному к патенту, для чего не требуется ни специальных знаний типа «ноу-хау», ни участия специализированных фирм-изготовителей, заявители не могут проконтролировать, используется ли их изобретение за рубежом.

Патентоспособным (охрапоспособным) называется такое изобретение, которое удовлетворяет требованиям патентного законодательства данной страны. Как правило, для признания патентоспособным объект должен подчиняться ряду условий.

Первое условие патентоспособности в любой стране относится к характеристике объекта (критерий объекта). В патентных законах некоторых стран (США, Великобритания) просто перечислены виды патентоспособных объектов. Патентоспособность — свойство изобретения не абсолютное, а относительное. Одно и то же предложение может оказаться в определенный период времени патентоспособным по закону одной страны и непатентоспособным — в другой.

Вторым условием патентоспособности является новизна. Патентные законы всех стран мира требуют, чтобы изобретение было новым на дату приоритета. В США и Канаде существует, кроме того, требование новизны на более раннюю дату — дату создания изобретения. Юридическое значение даты приоритета состоит в том, что вся информация, которая предшествует дате приоритета, может противопоставляться патентуемой заявке по новизне. Материалы, опубликованные после этой даты, как правило, не могут быть противопоставлены заявке.

В патентных законах разных стран к заявке предъявляется одно из следующих требований по новизне: новизна местная, или локальная (Великобритания, Египет); новизна абсолютная мировая (Франция, Италия, Испания, Турция, Бельгия, Греция и др.); новизна относительная мировая (США, Канада, ФРГ, Япония, Австрия и др.).

Третье условие патентоспособности — критерий полезности, наличия которого в объекте требуют, например, законодательства США и Великобритании. В патентных законах ФРГ, Швейцарии, Австрии, Италии этот критерий называется критерием технической прогрессивности. Он тесно связан с другим — кри-

* Высокооктановый бензин, ароматические вещества, спирты, кислоты, мономеры и другие продукты, выпускаемые в количестве десятков и сотен тысяч тонн.

терием изобретательского уровня, или шага, таким образом, что если предложение обладает невысокой технической прогрессивностью, то требуется высокий изобретательский уровень, и наоборот.

Проверку патентоспособности заявленного предложения осуществляют патентное ведомство страны, в которое подается заявка на выдачу патента.

Различают две основные системы выдачи патентов — явочную (Франция до 1968 г., Италия, Испания, Бельгия, Греция и др.) и проверочную, или исследовательскую (ФРГ, США, Канада, Австрия, Швейцария, Нидерланды, скандинавские страны и др.). При явочной системе патентное ведомство не исследует соответствие поданной заявки на изобретение критериям патентоспособности. Заявителю не отказывают на том основании, что его изобретение не удовлетворяет критериям патентоспособности; ему выдают патент, если он выполнил формальные требования, предъявляемые к заявке, и уплатил пошлину за ее подачу в патентное ведомство. Эти критерии начинают действовать после выдачи патента, поскольку патент может быть оспорен в суде и проверку соответствия критериям в этом случае осуществляют суд.

Сущность проверочной, или исследовательской, системы выдачи патентов заключается в проверке экспертом соблюдения критерии патентоспособности заявленного в патентное ведомство решения и прежде всего его новизны. В зависимости от вида новизны (локальная, абсолютная или относительная мировая) устанавливается регламент проверки — за какой период и по каким странам. Обычно проверка осуществляется по 5—7 ведущим странам и за последние 20—50—100 лет. В результате эксперт либо обнаружит материалы, порочащие новизну, либо не найдет таковых. Тот или другой вывод делается экспертом с достаточной степенью вероятности.

С 1964 г. патентное законодательство некоторых стран (Нидерланды, ФРГ, Япония, Австралия, ГДР, Венгрия) ввело систему так называемой отложенной экспертизы заявок. В частности, в ФРГ установлен следующий порядок. Как правило, заявку подают в патентное ведомство, где она регистрируется, и предлагаемое изобретение получает приоритет. Принятая заявка лежит без рассмотрения в ведомстве 18 месяцев с даты приоритета, после чего публикуется. Одновременно с подачей заявки или в последующие годы (в зависимости от страны подачи) заявитель может подать заявление с просьбой провести экспертизу. Всякое третье лицо может подать заявление о проведении экспертизы по любой заявке. Если в течение обусловленного законом срока ни от заявителя, ни от третьих лиц не поступило заявления о проведении экспертизы, заявка считается отпавшей. Если в результате экспертизы установлено, что в заявке содержится изобретение, заявителю выдают патент. Перед выдачей патента описание изобретения публикуют. Если в течение определенного срока не поступит протеста против выдачи патента, заявителю выдается патент.

Преимущество системы отложенной экспертизы в том, что некоторая часть заявок (около 40%) вообще отпадает и ускоряются сроки рассмотрения оставшихся. Кроме того, публикация заявки ускоряет появление информации об изобретении.

16.4. Патентная чистота объекта

Если технический объект и в целом и во всех своих частях свободен от действия чужих патентов, его именуют патентночистым. Если же технический объект в целом или в какой-то части подпадает под действие чужого патента, то считают, что он не обладает патентной чистотой.

Монопольные права патентообладателей охраняются законом. Нарушитель патента несет не только моральную, но и материальную ответственность.

В «Указаниях о мерах по обеспечению патентоспособности и патентной чистоты машин, оборудования, приборов и материалов и технологических процессов» (ЗП-1—70) Госкомитета Совета Министров СССР по делам изобретений и открытий определено, что обладающими патентной чистотой в отношении какой-либо страны называются в нашей стране такие объекты, которые не нарушают действующих в данной стране патентов на изобретения и свидетельств (патентов) на полезные модели и промышленные образцы.

Патентная чистота — относительное свойство технического объекта. Патент имеет ограниченное территориальное действие, устанавливая монопольное право только на территории страны, выдавшей патент. Патентная чистота как свойство конкретного технического объекта даже в отношении одной конкретной страны также не является чем-то постоянным, абсолютным. Это обусловлено ограниченностью действия патента во времени. Поэтому о патентной чистоте можно говорить только по состоянию на какой-то определенный момент.

Правила, относящиеся к обязательным мерам по обеспечению патентной чистоты, к экспертизе на патентную чистоту и к составлению документов, в которых записывается вывод о патентной чистоте объекта, установлены в «Указаниях ЗП!—70 и в «Инструкции по экспертизе объектов техники на патентную чистоту».

Основная задача проведения поиска по проверке объектов на патентную чистоту — выявление 100% патентов, относящихся к данному объекту, и правильный их анализ. По окончании проверки объекта на патентную чистоту составляется документ (патентный формуляр), в который записывается вывод. Патентный формуляр составляется в соответствии с ГОСТ 2.100.68 «Единая система конструкторской документации. Патентный формуляр».

16.5. Классификация изобретений в нефтехимической отрасли

В научно-технической литературе, объем которой в последние годы резко возрастает, особое место занимает патентная литература, что обусловлено ее оперативностью (патентная информация опережает другие виды информации на 1,5—2 года), применимостью в промышленности, актуальностью, информационной насыщенностью. Ежегодно в мире издается примерно 400—500 тысяч патентных описаний, в том числе 30—40 тысяч по нефтехимической тематике.

В связи с большим объемом патентной литературы были разработаны международная классификация изобретений (МКИ) и 26 национальных классификаций изобретений (НКИ). Наибольшее распространение в различных странах нашли МКИ, а также германская и английская системы (табл. 16.1). Знание особенностей этих классификаций (даже не используемых теперь) позволяет исследователю с минимальным трудом ознакомиться с информацией по интересующему его вопросу.

Классификацию изобретений можно подразделить по принципу, заложенному в их основу, на отраслевые и функциональные. Под отраслевым принципом понимается деление объектов изобретений на рубрики, соответствующие областям, в которых эти объекты используются. По отраслевому принципу построены классификации изобретений Японии, Франции, Бельгии, Италии, Марокко и других стран. Под функциональным принципом понимают деление объектов по их функциям или производимому ими эффекту. Способы или устройства, выполняющие одни и те же функции, производящие одни и те же продукты, либо достигающие одного и того же эффекта, объединяются в одно подразделение. Функциональный принцип лежит в основе классификаций США, Канады и других стран. Часто в основу классификаций закладывается смешанный функционально-отраслевой принцип, т. е. одни ступени подразделяются по функциональному, другие по отраслевому принципу.

Международная классификация изобретения (МКИ) была разработана Комиссией экспертов при Европейском совете для классификаций изобретений в 1966 г. и утверждена 1 сентября 1968 г. МКИ построена на основе функционально-отраслевого принципа деления понятий. По МКИ индексируются продукты производства (изделия), способы их производства и устройства, средства и материалы, необходимые для осуществления данных способов. Слова «продукт», «процесс» или «способ», «устройство» понимаются при этом в самом широком смысле. Так, под «продуктами» понимают химические соединения, катализаторы, ткани, машины и т. д., под «процессом» — сепарацию, алкилирование, раформинг, транспортировку, центрифугирование, передачу энергии и т. п.

Согласно МКИ, все классифицируемые объекты подразделяются на 8 основных разделов, обозначаемых буквами латинского алфавита от А до Н.

Таблица 16.1

Использование классификаций изобретений для индексирования патентных документов в разных странах (на 1/1 1976 г.)

Классификации				
Австралийская	Английская до 1963 г.	Германская	МКИ (основная схема)	МКИ (дробного деления)
Австралия с 1904 г. Мексика с 50-х годов Новая Зеландия с 1962 г.	Болгария с 1953 по 1971 г. Венгрия до 1947 г., и с 1949 по 1970 г. ГДР с 1951 г. Германия с 1877 по 1945 г. Дания до 1968 г. Норвегия до 1971 г. Польша с 1924 г. Румыния по 1970 г. СССР с 1897 г. по 1970 г. Финляндия с 1920 по 1930 г. ФРГ с 1950 по 1975 г. Чехословакия с 1952 до 1952 г. — австрийская) Швейцария с 1959 до 1969 г. Швеция с 1901 до 1972 г.	Алжир с 1969 г. Афро-Малагасийский союз * с 1966 г. Бельгия с 1955 г. Израиль с 1963 г. Испания с 1967 г. Италия с 1957 г. Дания до 1968 г. Польша с 1924 г. Румыния по 1970 г. СССР с 1897 г. по 1956 г. Франция с 1956 по 1969 г. Чехословакия с 1920 по 1930 г. Чехословакия с 1952 до 1952 г. — австрийская) Швейцария с 1959 до 1969 г. Швеция с 1901 до 1972 г.	Болгария с 1971 г. Дания с 1968 г. Ирландия с 1969 г. Норвегия с 1971 г. Румыния с 1970 г. СССР с 1970 г. Франция с 1969 г. ФРГ с 1975 г. (по проекту МКИ) Малави с 1964 г. Монако с 1963 г. Франция с 1956 по 1969 г. Ципр с 1969 г.	Австрия с 1912 г. Аргентина с 1964 г. Бельгия до 1955 г. Бразилия с 1959 г. Великобритания с 1963 г. Венгрия с 1947 по 1969 г. Египет с 1931 г. Индия с 1951 г. Исландия с 60 гг. Италия до 1957 г. Канада с 1962 г. Колумбия с 1963 г. Куба с 1960 г. Марокко с 1960 г. Нидерланды с 20 гг. США с 1872 г. Франция с 1904 по 1956 г. Югославия с 1950 г. Япония с 1910 г.

* По соглашению 1962 г. в этот патентный союз входит 13 африканских государств.

Нефтехимическая тематика относится в основном к разделам В — «Различные технологические процессы» и С — «Химия и металлургия».

Разделы подразделяются на 115 классов, обозначаемых индексом раздела и двузначным числом. Основными классами, представляющими интерес для нефтехимика, являются:

В01 — физические и химические процессы,

С07 — органическая химия,

С10 — нефтяная, газовая и коксохимическая промышленность; технические газы, содержащие окись углерода, топливо; смазочные материалы, торф.

Классы делятся на подклассы, обозначаемые (в первой редакции МКИ) согласными строчными буквами латинского алфавита, например:

В01₁ — химические и/или физические процессы (каталит, коллоидная химия, аппараты для проведения процессов);

С07_b — общие способы и аппаратура органической химии;

С07_c — алициклические и карбоциклические соединения;

С10_g — крекинг нефтяного сырья производство жидких углеводородных смесей из иных веществ, чем углеводороды: очистка смесей, состоящих в основном из углеводородов, риформинг бензино-лигроиновых фракций; нефтяные парaffины.

Подклассы делятся на группы, группы — на подгруппы. Групповые рубрики обозначаются, как правило, нечетным числом, затем косой чертой и двумя нулями. Подгруппы обозначаются заменой нулей на двузначное четное число.

Таким образом, полный индекс МКИ содержит обозначение раздела, класса, подкласса, группы и подгруппы, например: В01_d 3/00; В01_b 1/02. Индекс показывает положение данной рубрики в общей классификационной системе.

При классификации объектов изобретений по МКИ (первая редакция) следует руководствоваться «Введением в Международную патентную классификацию» (М., ЦНИИПИ, 1969). Обычно при описании изобретения приводится несколько индексов МКИ, причем на первом месте всегда стоит индекс рубрики, соответствующей главному признаку изобретения.

В мировой патентной литературе встречается несколько вариантов использования МКИ. В ряде стран, в основном с ячейкой системой, используется так называемая основная схема МКИ. Особенностью основной схемы является укрупненная классификация объема (от раздела до подкласса).

С целью поддержания системы классификации на современном уровне МКИ подвергается пересмотром 1 раз в 5 лет. С 1 января 1975 г. страны, подписавшие Страсбургское соглашение об МКИ, используют для классификации изобретений вторую редакцию МКИ. Число рубрик в ней возросло с 46 000 до 51 000 (в том числе около 3 000 новых рубрик относится к химической промышленности). Вторая редакция МКИ обозначается в патентной документации так: Int. Cl.¹ или МКИ². В отличие от первой редакции в МКИ² подклассы записываются не строчной, а прописной буквой латинского алфавита, т. е. вместо С07_b пишется С07_B.

В СССР вторая редакция МКИ введена с 1/VIII 1975 г. и опубликована в 1976 г. на русском языке.

Германская классификация изобретений была впервые использована для индексации изобретений в 1877 г. в Германии.

Классификация построена по отраслевому принципу. Все объекты изобретений разделены на 89 классов (от 1 до 89). Часть классов разбита на подклассы, обозначаемые латинскими буквами. Некоторые подклассы состоят из более мелких делений, обозначаемых арабскими цифрами в верхнем индексе: 12_{a²}. Далее, большинство подклассов подразделяются на группы и подгруппы. Если тематика изобретения относится к нескольким рубрикам, то проставляется несколько индексов. Группы обозначаются арабскими цифрами, проставляемыми через запятую после обозначения подкласса, подгруппы — двузначными числами, проставляемыми под индексом группы.

В настоящее время используется германская классификация в седьмой редакции.

В Советском Союзе до 1970 г. использовалась переработанная форма германской классификации (отчего ее часто называют в патентной литературе советско-германской). Для индексирования изобретений используется «Указатель клас-

сов изобретений СССР» (М., ЦНИИПИ, 1969), а также «Изменения и дополнения к УКИ СССР». Нефтехимическая тематика сосредоточена в основном в классах 12 — «Химические способы и аппараты, не вошедшие в другие классы» и 23 — «Нефтеперерабатывающая промышленность; производство жиров и масел».

Классификация изобретений США была создана в 1831 г. и впоследствии многократно изменялась и дополнялась. Используемая в настоящее время в США классификация построена по функциональному принципу. Если изобретение не имеет ярко выраженной функции, оно классифицируется по структуре, форме и т. п. Химические вещества классифицируются в основном по строению, составу и механические смеси — по применению.

Классы, по которым сгруппированы все патентоспособные объекты, обозначаются порядковыми номерами — в интервале от 1 до 444. В результате перегруппировки объектов ряд классов исключен, поэтому фактически теперь в систему входит 312 классов, разделенных на три группы: «Механика», «Химия» и «Электричество». Подклассы (их более 65 000) обозначаются также цифрами через дефис: 260-40.

Нефтехимическая тематика сосредоточена в основном в классах 252 — «Катализаторы, носители, сорбенты, ПАВ, хладагенты и т. п.» и 260 — «Соединения углерода».

В СССР издан «Указатель классов изобретений США» (М., ЦНИИПИ, 1969).

Классификация изобретений Великобритании была разработана в 1866 г. и затем постоянно изменялась и усложнялась. В 1963 г. старая классификация изобретений была заменена на новую, в большей степени приближенной к МКИ. В настоящее время старая английская система используется в Пакистане и Гане; большое влияние она оказала на патентные классификации АРЕ и Индии.

Классификация изобретений Великобритании включает 5—11 степеней подробности.

По старой системе объекты делились на 146 классов, которые подразделялись на подклассы, группы и т. д. Классы и подклассы обозначались арабскими цифрами, группы — прописными латинскими буквами. Нефтехимическая тематика по старой английской классификации относится в основном к рубрикам I/1A, 2/3C, 32, 55/2, 91,111, 123/1D.

Новая классификация изобретений Великобритании предусматривает деление объектов на 8 разделов, 40 классов и более 400 подклассов. Раздел обозначается прописной латинской буквой, класс — арабской цифрой, подкласс — также прописной латинской буквой; дальнейшее деление обозначается поочередно арабскими цифрами и прописными латинскими буквами. Нефтехимическая тематика в основном относится к классу B1 — «Физические и химические процессы и аппараты», подклассам C2C — «Органические соединения» и C5E — «Деструктивный пиролиз, газ, углеводороды и т. д.».

В СССР имеются «Указатели классов изобретений Великобритании» (М., ЦНИИПИ, 1975).

Классификация изобретений Японии после второй мировой войны была пересмотрена и в 1948 г. заменена новой. Эта классификация основывается на функционально-отраслевом принципе. Все патентоспособные объекты объединены в 174 класса (на 1/1 1973), состоящие из подклассов и групп. Подклассы обозначаются прописными латинскими буквами, группы — арабскими цифрами на основе десятичной системы.

Нефтехимическая тематика в национальной классификации изобретений Японии относится в основном к классу 16 — «Органические соединения», 13(9) — «Вещества, свойства и применение веществ» [например, 13(9)F — «Катализаторы, носители и т. п.»], 13(7) — «Технологические процессы в химической промышленности».

На русском языке издан «Указатель классов изобретений Японии» (М., ЦНИИПИ, 1972).

Классификация изобретений Швейцарии использовалась с 1908 по 1959 гг. Объекты подразделяются по отраслевому принципу на 129 классов, разделенных, в свою очередь, на 424 подкласса. Классы обозначаются арабскими цифрами, подклассы — строчными латинскими буквами. Нефтехимическая тематика относится к классам 12 — «Топливо», 36 — «Химические способы и аппараты» и 32 — «Жировая, масляная и нефтеперерабатывающая промышленность».

На русском языке имеется «Указатель классов изобретений Швейцария». Классификация изобретений фирмы Derwent. Английская фирма Derwent начиная с 60-х годов выпускает рефераты патентных и заявочных материалов Великобритании, СССР, США, Франции, ФРГ, Японии, Бельгии, Индии, ЮАР, используя собственные классификации. Издание выпускалось в томах с I по 8, затем идут тома R, S, T, V. В томах с I по R нефтехимическая тематика отражена в группах 4 — «Нефтехимия», 5 — «Химия органических соединений», 6A — «Химическое оборудование». В томе V введена новая классификация, где все объекты разделены на группы, обозначаемые прописными латинскими буквами. Предусмотрено подразделение групп на рубрики по десятичной системе.

Нефтехимическая тематика содержится в группах E — «Общая химия», H — «Нефть», J — «Химическое оборудование».

Прочие национальные классификации изобретений. По степени дробности НКИ можно подразделить на две большие группы. В первую входят классификации с делением тематики до класса по отраслевому принципу. Это, как правило, классификации стран с небольшим объемом патентного фонда, и по мере его накопления вводятся новые подклассы и группы внутри отдельных классов, либо система заменяется на более дробную (МКИ, германскую НКИ). Нефтехимическая тематика в этой группе относится к 1—2 рубрикам. Группа объединяет НКИ таких стран, как Египет, Марокко, Франция, Италия, Бельгия, Венгрия и др.

Ко второй группе относятся НКИ, имеющие деление тематики с дробностью, близкой к основной схеме МКИ (таковы классификации Кубы, Аргентины, Югославии, Австрии, Индии), или МКИ дробной (классификации Австралии, Канады, Нидерландов). В этих системах предусмотрено деление тематики до подклассов, групп и более мелких рубрик. Нефтехимическая тематика сосредоточена, как правило, в нескольких рубриках. Обозначения рубрик ясны из табл. 16.2 и 16.3.

16.6. Основные материалы в области изобретательства в СССР

Основные нормативные акты Государственного комитета Совета Министров СССР по делам изобретений и открытий

Положение об открытиях, изобретениях и рационализаторских предложениях. Утв. Советом Министров СССР 21 августа 1973 г. за № 584.

Указания по составлению заявки на открытие от 11 декабря 1973 г.

Инструкция о порядке приема и рассмотрения заявок на открытия (временные) от 3 июня 1975 г.

Указания по составлению заявки на изобретение (ЭЗ-1—74) от 21 ноября 1973 г.

Инструкция по государственной научно-технической экспертизе изобретений (ЭЗ-2—74) от 13 декабря 1973 г.

Указания по составлению предприятиями, организациями, учреждениями по заявкам на выдачу авторских свидетельств заключений, предусмотренных пп. 41, 42, 46 «Положения об открытиях, изобретениях и рационализаторских предложениях» (ЭЗ-3—74) от 1 ноября 1974 г.

Временные указания о порядке оформления, подачи и рассмотрения заявки на рационализаторское предложение от 19 августа 1976 г.

Инструкция по экспертизе объектов техники на патентную чистоту от 29 января 1974 г.

Указания о порядке патентования советских изобретений за границей (ЗП-5—74) от 18 декабря 1973 г.

О порядке подготовки материалов для продажи лицензий за границу (Указания № 1) от 25 апреля 1972 г.

Указания по комплектованию и организации отраслевых патентных фондов в составе справочно-информационных фондов органов НТИ предприятий и организаций министерств и ведомств (ОИ-1—75) от 29 июля 1975 г.

Разъяснение о порядке составления перечня использованных в производстве изобретений по форме № 4-НТ (перечень). Согласовано с ЦСУ СССР 30 октября 1975 г.

Инструкция о порядке выплаты вознаграждения за открытия, изобретения и рационализаторские предложения от 15 января 1974 г.

Инструкция по определению размеров вознаграждения за изобретения и рационализаторские предложения, не создающие экономии, от 15 января 1974 г.

Об изменении п. 12 «Инструкции по определению размера вознаграждения за изобретения и рационализаторские предложения, не создающие экономии».

Положение о порядке премирования за содействие изобретательству и рационализации и использования выделенных для этих целей средств от 15 апреля 1974 г.

Инструкция о порядке расчета и выплаты изобретателям вознаграждения за изобретения, реализованные за границей по лицензионным соглашениям, от 25 июля 1968 г.

Периодика

«Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки» — бюллетень Государственного комитета Совета Министров СССР по делам изобретений и открытий.

«Вопросы изобретательства» — ежемесячный научно-технический журнал Комитета по делам изобретений и открытий Совета Министров СССР.

«Изобретатель и рационализатор» (до 1968 г. — «Изобретательство в СССР») — орган Центрального совета Всесоюзного общества изобретателей и рационализаторов (ВОИР).

«Внедренные изобретения» — информационный сборник ЦНИИПИ.

Таблица 16.2

Классификация нефтехимической тематики по НКИИ с делением объектов до класса

код	Наименование	Артикул	Год выпуска	Вентрия 1947—1949 г.	Derwent № 21 V	Derwent № 22 V с	Национальная до 1957 г.	Куба	Мексика	Франция до 1936 г.
Физико-химические процессы										
1	Фильтрование	2-26	1	E	IVi, h	6B	H2; J1	24	2-17B, C, D	9 XIV-6
2	Ректификация	2-25	3	E	IVi, h	6B	H2; J1	24	2-7C; 2-16D	9 XIV-6; II-5
3	Экстракция	2-25; 2-39	2	E	IVi, h	6B	J1; H2	24	2-17E	9 XIV
4	Другие способы разделения веществ	2	2	E	IVi, h	6B	J1; H2; J7	24	2-17E	9 XIV
5	Нагревание, сушка	2	13	E	IVi, h; II-8	6B	J8; J9	24	8-2E; 2-16; 2-22	8 XIV-1, 8; IV-2
6	Охлаждение	2	13	E	IVi, h	6B	J7	24	2-16; 2-22	8 XIV
7	Смешение	2	2	E	IVi, h	6B	J2	24	2-16; 2-22	9 XIV
<i>Органические соединения и способы их получения</i>										
14	Альфаритические углеводороды	2	4b	E	IVh, i	4; 5	E1; H	24	2-22	9 XIV-1, 5, 8

Продолжение табл. 16.2

№	Наименование	Арх.- типа	APЕ	Декреты до 1955 г. и Решения 1947—1949 г.	Derwent по № 21 V	Derwent с № 22 V	Изда- ния до 1957 г.	Куба	Марокко	Франция до 1956 г.
15	Ароматические углево- дороды	2	4b	E	IVh, i	4; 5	E14; H	24	2-22	9 XIV-1, 5, 8
16	Гетероарomaticкие со- единения	2	4ab	E	IVh, i	2; 5	E11; E13; C2; E23	24	2-22	9 XIV-1, 5, 8
17	Металлорганические со- единения	2	4ab	E	IVh, i	5	E12	24	2-22	9 XIV-1, 5, 8
18	Спирты	2	4b	E	IVh, i	4; 5	E1; H	24	2-76	9 XIV-1, 5, 8
19	Другие органические соединения	2	4b	E	IVh, i	4; 5	E1; H	24	2-22	9 XIV-1, 5, 8
20	Нефтепереработка, включая крекинг и риформинг	2	4; 12	E	IVi, h; XIb	4; 5; 6B	H4	24 2-22; 2-16	9 XIV-1, 5, 8; XV-3	
	<i>Иные разделы химии</i>							E3	24; 3	2-22
21	Неорганическая химия	2	3	E	IVi, h	6A				9 XIV-2, 3
22	Электрохимия	2	36	E	VII	6B	J3	24	2-22	9 XII-7
23	Переработка сточных вод	2-86	1	E	XXXIb; V ₄	4; 5; 6B	JE	24	9-17	9 XIX-6, 6
24	Химия высокомолеку- лярных соединений	2-6; 2-32	4a; 8	E	IVh, i XIa, b, d	1; 5	A	24	2-11A; 2-22	9 XIV-1, 5, 8

Таблица 16.3

Классификация нефтегазовой тематики по МКИ и НКИ с делением объектов более проблемных, чем класс

код еи к	Наименование	МКИ п.с.	МКИ п.с.	Австралия	Австралия	Англия посл. 1963 г.	Германской
1	Физико-химиче- ские процессы Фильтрование	B01d	B01D	28.1—28.3	12f; 12d	32B; 34 (1) B; 46; 81; 8; 1 (1)	B1D; D2A—D2Q; B1T
2	Ректификация	B01d	B01D	28.5; 28.6	12c; 6c; 12d	32B; 34 (1) B; 81; 8; 1 (1)	B1A; C5E; B1B1; B1B4; B1B5; B1B7
3	Экстракция	B01d	B01D	28	12c; 12d	32B; 34 (1) B; 46; 8; 8; 1 (1)	B1Q; B1R; B1J
4	Выпаривание	B01b	B01B	28.5; 28.6	12c ₁	32B; 64 (1) B, D	B1B
5	Кристаллизация	B01d	B01D	28	12c ₁ ; 12d	32C; 32B; 34 (1) B; 46; 81; 8; 1 (1)	B1G; B1B; B1S; CIA; C2C

Продолжение табл. 16.3

№	Нанесование	МКИ* с.	МКИ ² с.	Австралия	Англия до 1963 г.	Англия после 1963 г.	Германская
6	Другие способы разделения веществ, газоразделение	B01d; B04b, c	B01D	21.5; 28; 11.6; 90.9	12с; 12f; 82b; 12с ₄ ; 12d; 50a	32B; 34 (1) B; 4; 6; 81; 8; 1 (1)	B1; B1L 1-2; 12a, 1-6; 12b, 1-30; 12e, 1-3; 12e, 5-6; 24g; 27b, 15; 46c
7	Смешение, растворение	B01f	B01F	36.6	12с ₁ ; 12с ₄	86C, D; E; 1 (1) F, J; 14 (1) B; 55; 46; 59A; 64	B1B; B1C; B1D; B2A 12e, 4; 12s; 12c, 1; 50f; 12g
8	Нагревание, сушка	F26b F27	B01	17.5	82a; 12c	34 (1) C, D, F, B; 34 (2) A; 51 (2) B; 64 (2); U; 64 (3)	B1 82a, 1-40
9	Дробление	B02e	B02C	32.6; 10.3—10.6	50b; 50a	59A; 23D; 42 (2) F; 58A	B2A 34d, 8; 50b, 1-13; 50c, 1-19
10	Органические соединения и способы их получения	C07b, c	C07B, C	09.1; 09.6	1 (1) A, B, C, F, K, L, H; 32B; 2 (1) K; 2 (3) A, B, C, G	CБEB 12o, 27; 12c, 1-27; 12p, 1-14; 12g, 1-38	

11	Олефиновые углеводороды	C07b, c	C07B, C	09.1; 09.3; 09.6	12e	$\begin{array}{l} 1(1) A, B, C, F, \\ K, L, M; \\ 32B; 2(1) K; \\ 2(3) A, B, C, G, \\ \end{array}$	C5EB	$\begin{array}{l} 12o, 27; 12o, \\ 1-27; 12p, 1-38; \\ 12g, 1-14 \end{array}$
12	Ацетиленовые углеводороды	C07b, c; C10g, h	C07B, C; C10G, H	09.1; 09.3; 09.6; 09.2; 21.8	12e; 22c	$\begin{array}{l} 1(1) A, B, C, F, \\ K, L, M; 32B; \\ 2(1) K; 2(3) A, \\ B, C; G; 1; 29F, \\ C; 32D, E \end{array}$	C5EK	$\begin{array}{l} 12o, 27; 12o, \\ 1-27; 12p, 1- \\ 14; 12g, 1-38; \\ 23b, 1-4; 26b, \\ 1-47 \end{array}$
13	Ароматические углеводороды	C07b, c; C10g	C07B, C; C10G	09.1; 09.3; 09.6	12e	$\begin{array}{l} 1(1) A, B, C, F, \\ K, L, M; 32B; \\ 2(1) K; 2(3) A, \\ B, C; G, 1 \end{array}$	C5EB	$\begin{array}{l} 12o, 27; 12o, \\ 1-27; 12p, 1- \\ 14; 12g, 1-38 \end{array}$
14	Металлорганические соединения	C07f	C07F	09	12e	$\begin{array}{l} 2(3) C, I, B; \\ 2(7) S, 2(2) F \end{array}$	C2J	$\begin{array}{l} 12o, 5; 12o, 19- \\ 26; 12g, 1-38 \end{array}$

Продолжение табл. 16.3

№	Наименование	МКИ и ф. с.	МКИ № ф. с.	Австралия	Австрия	Англия до 1963 г.	Англия после 1963 г.	Германская
15	Гетероорганические соединения, в том числе азотсодержащие, серосодержащие, гетеропицлические	C07d; C07c	C07D	09.1; 09.6; 09.8	12e; 12e ₃	2 (1) K; 2 (3) A, B, C, S, G, T; U; 32B; 2 (2); 2 (7) S, T	C2C	12a, 1—27; 12p, 11—14; 12g, 1— 38; 12p, 1—16
16	Карбоновые кислоты и их производные	C07b, c	C07B, C	09.1; 09.3; 09.6	12e	1 (1) A, B, C, F, K, L, N; 32B; 2 (1) K; 2 (3) A, B, C, G, I	C2C	12a, 27; 12p, 1—27; 11—14; 12g, 1—38
17	Крекинг, пиролиз	B01i; C10g	B01J; C10G	20.6; 28; 09.2; 09.3	10b; 12e; 12c; 23c	1 (1) A, B, C, F, H, J; 14 (2) G; 46B; 22F, C; 32D, E	C5E2; C5E1; B1E	12g, 1—5; 12a, 12g, 14; 23b, 1—4
18	Рифформинг	C10g; B01j	C10G	20.6; 28; 09.2; 09.3	10b; 12e; 12c; 23c	1 (1) A, B, C, F, H, J; 14 (2) G; 46B; 22F, C, 32D, E	C5E. B	12g, 1—5; 12a, 12g, 14; 23b, 1—2
19	Газификация	C10b, j; B01j	C10B, J; B01J	21.8; 28; 20; 21; 16.3	24e; 26; 12c; 10c; 26a	55 (1) A, B; 55 (2) D; 50B, D; 51 (1) A; 51 (2) B	C5E	12g, 1—5; 10a, 1—39; 24e, 4; 26a, 1—18; 26e, 1—6; 24e, 1—13; 26c, 1—12

20	Гидрирование	C07c; C10g; B01j	C07c; C10g; B01j	20, 6; 28; 09, 2; 09, 3; 09, 6	10b; 12e; 12c; 23c; 12e	1 (1) A, B, C, F, H, J, 14 (2); 46B; 22F; C; 32D, E, B; 91G, O, B, F, P, W; 2 (2) K ₁	C2C	12g, 1—5; 12a, 1; 12g, 12; 23b, 1—4; 12g, 1—27; 12p, 11—14; 12g, 1—38
21	Окисление, окиси- рование	C07b, c; B01j	C07B, C; B01j	28; 07, 9; 09	12c; 12e	1 (1) A, B, C, F, H, J, K, L, M; 14 (2) G; 46B; 32B; 2 (1) K; 2 (3) A, B	C5E; C2C	12b, 25; 12o, 1—27; 12p, 11—14; 12g, 1—38
22	Галогенирование	C07b, c; B01	C07B, C; B01	28; 07, 9; 09	12c; 12e	1 (1) A, B, C, F, H, J, K, L, M; 14 (2) G; 46B; 32B; 2 (1) K	C2Cl	12o, 1—27; 12p, 11—14; 12g, 1—38
23	Прочие реакции органического синтеза	C07b, c; C10g, j; B01j	C07B, C; C10g, j; B01j	28; 07, 9; 09, 1; 09, 3; 09, 6; 09, 2; 20, 6; 21, 2; 16, 3; 21, 4	12c; 12e; 23c; 24e; 26	1 (1) A, B, C, F, H, J, K, L, M; 14 (2) G; 46B; 32B; 2 (1) K; 2 (3) A, B, C, G, L; 22F, C; 32D, E	C2C; C5E	12o, 1—14; 12p, 11—38; 12o, 1; 12g, 1—4; 23b, 1—4
24	Катализаторы, ка- тальзы	B01j	B01j	28; 07, 9	12c	1 (1) A, B, C, F, H, J; 14 (2) G; 46B	B1E	12g, 1—5

Продолжение табл. № 3

Название	МКИ ф. с.	МКИ ф. с.	Австралия	Австрия	Англия до 1963 г.	Англия после 1963 г.	Германская
25 Предотвращение коррозии	C23f	C23F	08; 73; 07.6	48b	82 (2) V; 12 (1) D	CTV; C7E	48d; 1—2; 3—5; 48d; 3—6
<i>Изъе отрасли</i> <i>химии</i>	C01	C01	08; 07.5	12a, b, d, i, k, h	1 (2)	C1A	12i—12h
26 Неорганическая химия	B01k; B01D; C25;	B01K; B01D; C25;	07; 28	12c2; 12k; 12d	41A; B; 1 (2) A, B, E, G, 32B; 34 (1) B; 46A, Q, B; 81 (1); 8 (2) D, A	C7B; H3H	12h, 1—4
27 Электротехника	C22e						
28 Химия высокомолекулярных соединений	C08	C08	47	39b; 78	2 (2) A, F, G, T, E, D; 70E, Q, F, 2 (6) P; 2 (5) R, P, E, 2 (4); 2 (7) T, S	C3	12o, 6; 26; 58c; 18c, 5—6; 39c
29 Очистка сточных вод	C02b; C02c	C02B; C02C	86.7	85c; 85f	46B; G, 49C; 111A; 33C	C1C; B1D; C7B; F4K3	85b, *1—4; 85c, 1—6

Продолжение табл. 16.3

№	Направление	Индия	Канада	Нидерланды	США	Швейцария	Югославия	Япония
1	Физико-химические процессы Фильтрование	80	182	12d	139; 202; 210; 203-47; 248-94; 55	36d	12-6k	72C34
2	Ректификация	56A, E	202	12a	159; 202; 210	36a; 33b; 12c; 36d	6-3c; 12-6e; 13-2c	13 (7) B2; 13 D1
3	Экстракция		362	12g	159; 202; 210; 22; 196	36c, g; 12c; 36d	12-6b	13 (7) B52; 13 (9)
4	Выпаривание	56D	122; 161	12a	202; 23; 99; 159; 196	36a	12-6d	13 (7) B1
5	Кристаллизация	56C	161	12c	159; 202; 210; 23; 55; 127; 196; 203; 260; 62	36c; 36d	12-6c	13 (7) B4
6	Другие способы разделения веществ, газоразделение	122; 40E, H; 167	183; 182; 362	12g; 82b; 12c, d; 26d	159; 202; 210; 34-8; 58; 59; 118-52/55; 233; 209—133/154; 252; 23-174	86d; 14d; 36c; 89; 29d	12-4b, c; 12-6d, k; 26-4	13 (7)

Продолжение табл. 16.3

№	Наименование	Индия	Канада	Нидерланды	США	Швейцария	Югославия	Япония
7	Смешение, растворение		362	12g	259; 260; 261; 23; 252; 312; 261; 48; 236; 162	36c	12-4a; 50-6; 12-6	72B; 13 (7) B5
8	Нагревание, сушка				34	34	88	82-1 71; 67
9	Дробление	94			50	241; 242-107/133; 170/184; 198/274; 100; 127; 146; 264	84	50-3 72A
10	Парафиновые углеводороды	32B	260	124a, b ^j	23-1/4; 239; 250; 259; 261; 260-350/683.9	36b; 36p; 36g	12-5a	16B11
11	Олефиновые углеводороды	32B	260	124a, b	23-1/4; 239; 250; 259; 261; 260-350/683.9	36b; 36p; 36g	12-5a	16B12

12	Ацетиленовые углеводороды	32В	260; 48	124а, b; 26b	23-1/4; 239; 250; 259; 261; 260-350/683.9	36о; 36р; 36g; 38b	12-5а; 26-3	16B12; 17B6
13	Ароматические углеводороды	32В	260	124а, b	23-1/4; 239; 250; 261; 260-350/683.9	36о; 36р; 36g	12-5а	16C1
14	Металлорганические соединения	32D	260	124m	250; 260-239/683.9	36о; 36р; 36g	12-5	16B9; 16C95; 16E
15	Гетероароматические соединения, в том числе азотсодержащие, серусодержащие, гетероциклические	32В, С, F; 32F2	260	12p; 124; 12o; 12g	260-350/683.9; 260-239/348.6	36о; 36р; 36g	12-5d	16E
16	Карбоновые кислоты и их производные	32В	260	124а, b; 120; 12g; 23d	23-1/4; 239; 250; 261; 260-350/683.9	36о; 36р; 36g	12-5а	16
17	Крекинг, пиролиз	56В, F		124; 12o	23; 289; 196; 208;	252-302/363; 260; 48; 206	23-3а; 10-2e	18C1; 18C5; 16B1; 18C2

Продолжение табл. 16.3

№	Наименование	Индия	Канада	Нидерланды	США	Швейцария	Югославия	Япония
18	Риформинг	32; 84B; 40B; 56G		124, 10; 12g; 12o	23; 289; 252-302/363; 196; 208; 260	36o; 36g; 38; 12	23-3f; 10-2e	18C5
19	Газификация	84A; 88E	48	10a; 12g	23; 289; 252-302/363; 202; 46; 215; 219	13e; 14; 36g; 12a	24-8; 26	17B
20	Гидрирование	56F	260	124a, b; 12g	23; 289; 252-302/363; 196; 208; 260	36o; 36g; 36q	23-3a	16; 13 (7) C
21	Окисление, озонирование	32F3	260	124a, b	23; 289; 252-302/363; 239; 260; 259; 204	36o; 36p; 36g; 36q	12-5e	13 (7) C; 16
22	Галогенирование	32F1	260	124a, b	23; 289; 252-302/363; 239; 260; 259; 261	36o; 36p; 36g; 36q	12-5	13 (7) C; 16
23	Прочие реакции органического синтеза	32; 56	260	124a, b	23; 289; 252-302/363; 239; 260; 259; 261; 196; 208; 48; 215; 219; 110-31	36e; 36p; 36g; 36b; 13e; 36g	12-5	13 (7) C; 16

24	Катализаторы, катализ	40В	252	12g	23; 289; 252-302/363	36	12-7; 12-6	13 (9)
25	Преобразование коррозии	103	148	48a-1	23; 134; 204; 22-214; 215	44d; 48	48-3b	12A4
26	<i>Иные отрасли химии</i> Неорганическая химия	39; 139	23	12	23	36i, 1, m, n	12-1; 12-2; 12-3	14; 15
27	Электрохимия	40D	204	12	23; 204; 307-95	36h; 36d	12-6	13 (7)
28	Химия высокомолекулярных соединений	104; 32E	400; 401; 402; 403	124g; 22h; 39	250; 97-111; 260-296; 340; 407; 683; 695	41; 36h	39	25; 26; 27; 42
29	Очистка сточных вод	164; 201	362	85	210; 204-149/153	43; 107b	23-1; 35-7; 12-6к	13 (7) В; 13 (7) А2; 91C9

УКАЗАТЕЛЬ ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

- Адипиновая кислота
гидрирование 36
получение 187
- Акриловая кислота, получение 297
- Акрилонитрил
гидроформилирование 264
получение 282
- Акролеин, получение 207
- Алкены, изомеризация 68, 82
- Алкилбензолы, деалкилирование 110
- Алкиленгликоли, получение 272
- Алкиленкарбонаты, получение 271
- Алкилнафтиалины, гидродеалкилирование 113
- Алкилсульфаты, получение 243, 431
- Алиловый спирт, получение 96
- Амины высших жирных кислот, получение 298
- Ацетальдегид
окисление 199
получение 62, 191, 233
- Ацетальдоль, гидрирование 41
- Ацетилен
гидратация 233
гидрирование 21
- Ацетон, получение 63, 184, 192
- Ацетофенон, гидрирование 46
- Бензин(ы)
высокооктановые 148, 153
гидроочистка 156
легкий 142
окисление 178
производство 134, 151
содержание сернистых соединений 157
тяжелый 142
- Бензойная кислота, гидрирование 48
- Бензол
алкилирование 100, 105, 106
гидрирование 12
окисление 209
получение 59, 111, 148, 167
сульфирование 434
хлорирование, непрерывный процесс 424
- Бутадиен, гидрирование 23
- Бутан
дегидрирование каталитическое 349
изомеризация 83
- 1,3-Бутандиол, получение 41
- Бутины
дегидрирование 354
окисление 192, 211
- Бутилацетат, получение 240
- n-Бутиловый спирт, получение 24
втор-Бутиловый спирт
дегидрирование 65
окисление 203
получение 223
- трет-Бутиловый спирт
дегидратация 232
получение 232
- γ-Бутиrolактон, получение 38
- Винилацетат, получение 193
- Винилнорбориен, получение 347
- N-Винилпирролидон, получение 316
- Винилтолуол, получение 107
- Винилхлорид, получение 401, 408
- Газойль вакуумный 140, 142
- Гексан, дегидроциклизация 59
- Гексахлорбензол, получение 425
- Гексахлорциклокексан, получение 428
- Гексен(ы), окисление 192
- Гептан, дегидроциклизация 59
- Гидроперекись трет-амила, получение 181
- Гидроперекись трет-бутила, получение 181
- Гидрохинон, получение 185
- Гликоли, получение 193, 272
- 1,10-Декандикарбоновая кислота, получение 190, 191
- Дивинил, получение 349, 357, 360, 363
- Дизельное топливо 142
- Дизооктилфталат, получение 241
- Дизопропилбензол, окисление 186
- Дизоацианаты, получение 301
- Диметилацетамид, получение 295, 297
- 2,3-Диметилбутан, получение 128
- Диметилвинилкарбинол, получение 97
- 4,4-Диметил-1,3-диоксан, получение 371
- Диметилтерефталат, получение 241
- Диметилформамид, получение 295, 296
- o-Дихлорбензол, получение 424
- n-Дихлорбензол, получение 424
- 1,2-Дихлорэтан, получение 400, 401
- Ди-2-этилгексилфталат, получение 241

- Жиры, гидрирование** 43
Изоамилены, дегидрирование 354
Изобутан, алкилирование 114, 124
Изобутенилкарбинол, изомеризация 97
Изобутилен
 гидратация 232
 окисление 208
 получение 233
Изобутилизобутират, получение 342
Изобутиловый спирт, получение 24, 223
Изомасляный альдегид
 гидрирование 24
 получение 258
Изопентан, дегидрирование катализитическое 349
Изопрен, получение 83, 349, 366, 376, 380
Изопропилбензол
 окисление 184
 получение 105
Изопропиловый спирт
 дегидрирование 63
 получение 230
Изофталевая кислота, изомеризация 94
Изосталонитрил, получение 287
Капролактам, получение 305
Катализат гидрокрекинга 146, 147
Кислоты высшие жирные
 аммонолиз 299
 гидрирование 26
 получение 175
 состав 29
 этерификация 31
Кислоты дикарбоновые C_4-C_{10} , получение 180
Кислоты монокарбоновые $C_{10}-C_{16}$
 гидрирование 34
 товарные 177
Кислоты ненасыщенные α -разветвленные C_{10} , получение 335
Кротоновый альдегид, гидрирование 41
Ксилидендигмины, получение 289
***o*-Ксиол**
 окисление 182, 216
 получение 92, 149, 167
***m*-Ксиол, аммонолиз окислительный** 286, 287
***n*-Ксиол**
 аммонолиз окислительный 286, 288
 окисление 182
 получение 91, 92, 149, 167
Кумол, окисление 184
Малеиновый ангидрид
 гидрирование 36
 получение 209
Масляный альдегид
 гидрирование 24
 получение 258
Меркаптаны, получение 434
Метакриловая кислота, получение 208
Метакролен, получение 207, 208
Метан
 аммонолиз каталитический 281
 аммонолиз окислительный 278
 оксихлорирование 396
Метанол см. Метиловый спирт
Метиламин(ы), получение 290, 292
Метиленхлорид, получение 391
Метилизобутилкетон, получение 192
Метиловый спирт
 гидрохлорирование 391
 карбонилирование 270
 конверсия окислительная 200
 получение 249
 хлорирование термическое 394
4-Метил-1-пентен, получение 328
***N*-Метилпирролидон, получение** 317
 α -Метилстирол, получение 383
Метиленфенилкарбинол, гидрирование 46
Метил хлористый, получение 391
Метилэтилкетон, получение 65, 192, 203
Метриол, получение 336
Моноолефины высшие, получение 59
Монохлорбензол, получение 422
Моющие средства, получение 243
Нафталин
 гидрирование 18
 окисление 213
Нео-кислоты, получение 266
Неопентилгликоль, получение 338
Нитрил акриловой кислоты см. Акрилонитрил
Нитрилы высших жирных кислот, получение 298
Нитрилы ненасыщенные, гидроформилирование 264
Окиси непредельные циклические, гидрирование 39
 α -Окиси олефинов алифатические, гидрирование 39
Окись пропилена
 изомеризация 96
 получение 194, 246
Окись этилена, получение 204, 246
Олефины
 гидрокарбоалкоксилирование 268
 гидрокарбоксилирование 266
 гидроформилирование 254
 окисление 191
Олефины C_2-C_4
 гидратация прямая 226
 гидратация сернокислотная 219
Олефины $C_{11}-C_{14}$, гидроформилирование 262
Парафины C_4-C_8 , окисление в кислоты 177
Парафины жидкие $C_{14}-C_{20}$, окисление в дикарбоновые кислоты 180

- Парaffины твердые C_{18} — C_{30} , окисление 175
 Пентан, изомеризация 85
 Пентан-гексановая фракция, изомеризация 86
 Перхлорэтилен, получение 395, 412
 Пиририден, димеризация 347
 Пиромеллитовый дianгидрид, получение 218
 α -Пирролидон, получение 314, 315
 Поверхностно-активные вещества, получение 243
 Пропан, нитрование 439
 Пропан-пропиленовая фракция олигомеризация 325
 хлорирование термическое 395
 Пропилен
 аммонолиз окислительный 282
 гидратация 226, 230
 гидроформилирование 258
 диспропорционирование 441
 окисление 192, 193, 207
 эпоксидирование гидроперекисями 194
 Пропиленгликоль, получение 193
 Пропионовая кислота, получение 266
 Пропионовый альдегид 257
 Резорцин, получение 185
 Синильная кислота, получение 278, 281
 Синтетическая полифункциональная добавка, получение 180
 Спирты, карбонилирование 269
 Спирты C_2 — C_9
 получение 260
 товарные 261
 Спирты вторичные C_{10} — C_{20} , получение 179
 Спирты высшие, получение 26, 253, 443
 Спирты высшие C_{12} — C_{15}
 получение 262
 товарные 263
 Спирты многоатомные, получение 336
 Спирты технические 36, 37
 Стирол, получение 195, 383
 Терефталевая кислота, получение 79, 94, 182
 Тетрагидрофталевый ангидрид, получение 348
 Тетрагидрофуран, получение 38
 Тетрафталонитрил, получение 288
 Тетрахлорбензол, получение 426
 Толуиллендиизоцианат, получение 302, 303
 Толуол
 алкилирование 107
 гидродеалкилирование 111
 демалкилирование 111
 нитрование 436
 окисление 182
 получение 59, 149, 167
 1,1,1-Трихлорэтан, получение 402
 Трихлорэтилен, получение 412

 Углеводороды C_4 и C_6
 дегидрирование 357
 окисление 211
 Углеводороды ароматические нитрование 436
 Углеводороды ацетиленовые, гидрирование 21
 Углеводороды дieneовые, гидрирование 21
 Углеводороды парафиновые
 гидрокрекинг селективный 144
 натривание 437
 получение 134
 сульфоокисление 432
 сульфохлорирование 431
 Углеводороды парафиновые C_6 — C_8 , дегидрирование 59
 Уксусная кислота, получение 177, 199, 270

 Фенол(ы)
 гидрирование 44
 двухатомные 185
 получение 182, 184, 189
 Формальдегид, получение 200
 Фреоны см. Хладоны
 Фталевый ангидрид, получение 182, 213, 216
 Фталевая(ые) кислота(ы)
 гидрирование 49
 изомеризация 94
 Фталонитрилы(ы), получение 286
 Фумаровая кислота, получение 210
 Фурфурол, гидрирование 42

 Хладоны, получение 427
 Хлорбензолы, получение 422
 Хлористый водород, получение 399
 Хлорметаны, получение 391, 394, 396
 Хлоропрен, получение 416, 420
 Хлорформ, получение 391
 Хлорпаффины, получение 404
 Хлористый этил см. Этилхлорид

 β -Цианиропионовый альдегид, получение 264
 Циклогексан
 окисление 187, 189
 получение 13
 Циклогексапол
 дегидрирование 65
 получение 44
 Циклогексанон, получение 65
 Циклододекан
 окисление 190
 получение 18

Циклододекатриен, гидрирование	18	Этилен	
Циклододекен, озонолиз	191	окисление	191, 193, 204
Циклоолефины, получение	386	оксихлорирование	409
Циклопентадиен, получение	345	олигомеризация	326
Циклопентен, получение	386	получение	441
Четыреххлористый углерод, получение	391, 395, 399	хлорирование	400, 409
Этаноламины, получение	294	Этиленигликоль, получение	193, 272
Этиламин(ы), получение	293	Этиленовый алкилат, получение	128
Этилацетат, получение	240	Этилиденборнен, получение	347
Этилбензол, получение	100	Этиловый спирт	
Этилбутират(ы), получение	268	дегидрирование	62
2-Этил-1-гексанол, получение	329	получение	223, 227
2-Этилгексанол, получение	40	Этилхлорид, получение	406
2-Этилгексеналь, гидрирование	40	Этитол, получение	337
Этилен		Эфиры сложные, гидрирование	32
гидратация	226, 227	Яблочная кислота, получение	210
		Янтарная кислота, гидрирование	36

СПРАВОЧНИК НЕФТЕХИМИКА

2 том

Редакторы: Г. В. Дроздов, Ю. К. Кузнецов,
Ю. М. Левин, Н. Р. Либерман, С. Л. Томарченко
Техн. редактор Э. Е. Маркова
Переплет художника И. М. Сенского
Корректоры Л. С. Александрова, Б. Н. Тамаркина

ИБ № 19

Сдано в наб. 06.04.78. Подп. в печ. 23.10.78. М-19482.
Формат бумаги 60×90^{1/4}. Бумага тип. № 2. Литературная
парнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 37,0.
Уч.-изд. л. 48,5. Тираж 15 000 экз. Зак. 873.
Цена 2 р. 70 к. Изд. № 631.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,
Ленинградское отделение, 191186, Ленинград, Д-186.
Невский пр., 28.

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательства, полиграфии и книжной торговли,
193144, Ленинград, С-114, ул. Молесенко, 10.

