

**В.С. ОРЕХОВ, М.Ю. СУБОЧЕВА,  
А.А. ДЕГТЯРЁВ, Д.Н ТРУФАНОВ**

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

**Часть 4**

**Тамбов  
♦ ИЗДАТЕЛЬСТВО ГОУ ВПО ТГТУ ♦  
2010**

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический университет»

В.С. ОРЕХОВ, М.Ю. СУБОЧЕВА,  
А.А. ДЕГТЯРЁВ, Д.Н. ТРУФАНОВ

# **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

## **ЧАСТЬ 4**

*Утверждено Учёным советом университета  
в качестве учебного пособия  
для студентов специальности 240401  
всех форм обучения*



---

Тамбов  
Издательство ГОУ ВПО ТГТУ  
2010

УДК 661(075.8)  
ББК Л61я73  
Х462

Утверждено Учёным советом университета

Рецензенты:

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

Доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой аналитической и неорганической химии  
ГОУ ВПО ТГУ им. Г.Р. Державина  
*Л.Е. Цыганкова*

Х462 Химическая технология органических веществ : учебное пособие / В.С. Орехов, М.Ю. Субочева, А.А. Дегтярёв, Д.Н. Труфанов. – Тамбов : Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. – Ч. 4. – 80 с. – 50 экз. – ISBN 978-5-8265-0933-3.

Составлено в соответствии с программой по курсу «Химия и технология органических веществ» на основании рекомендаций Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования рег. № 220 тех/дс. Рассмотрены теоретические и практические аспекты процессов дегидрирования, гидрирования, синтеза на основе оксида углерода, конденсация по карбонильной группе при реализации химико-технологических систем синтеза органических продуктов. В работе также приводятся задачи для самостоятельного выполнения.

Предназначено для студентов специальности 240401 всех форм обучения.

УДК 661(075.8)

ББК Л61я73

ISBN 978-5-8265-0933-3

© Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ГОУ ВПО ТГТУ), 2010

Учебное издание

ОРЕХОВ Владимир Святославович,  
СУБОЧЕВА Мария Юрьевна,  
ДЕГТЯРЁВ Андрей Александрович,  
ТРУФАНОВ Денис Николаевич

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Часть 4

Учебное пособие

Редактор Е.С. Кузнецова  
Инженер по компьютерному макетированию Т.Ю. Зотова

Подписано в печать 30.08.2010  
Формат 60 × 84/16. 4,65 усл. печ. л. Тираж 50 экз. Заказ № 395

Издательско-полиграфический центр ГОУ ВПО ТГТУ  
392000, Тамбов, ул. Советская, 106, к. 14

## ВВЕДЕНИЕ

Представленное учебное пособие является продолжением курса «Химия и технология органических веществ» ранее изданных трёх пособий.

В данном учебном пособии рассмотрены химия, теоретические основы и, прежде всего, системные закономерности технологии процессов дегидрирования и гидрирования, синтеза на основе оксида углерода и водорода, процесс оксосинтеза, конденсации по карбонильной группе, на примере конденсации альдегидов и кетонов с ароматическими соединениями и азотсодержащими основаниями, получение капролактама, реакции типа альдольной конденсации. Представлены теоретические основы и технологические принципы реакторных подсистем и подсистем разделения, а также совмещённых процессов. Рассмотрены примеры производства продуктов, получаемых по перечисленным процессам. Приведены задания для самоконтроля знаний.

Задачи представленного учебного пособия – помочь студентам в усвоении теоретического материала, в приобретении умений и навыков самостоятельного решения инженерных задач при проектировании технологических процессов синтеза продуктов основного органического синтеза.

Данное учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся в бакалавриате (специальность 240100 «Химическая технология и биотехнология») и инженерном направлении химико-технологического профиля (специальность 240401 «Химическая технология органических веществ») всех форм обучения.

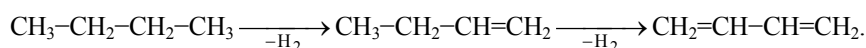
## 1. ПРОЦЕССЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ

*Дегидрирование* – химические процессы, связанные с отщеплением атомов водорода от органического соединения. *Гидрирование* (водородизация) – превращение органических соединений под действием молекулярного водорода. Гидрирование может приводить к восстановлению кислородсодержащих веществ, дегидрирование – к окислению.

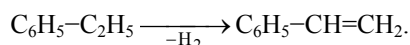
### 1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ

**Классификация реакций дегидрирования.** Типичные реакции дегидрирования классифицируют по виду связей между атомами, от которых отщепляется водород: C–C-, C–O-, C–N-дегидрирование.

При C–C-дегидрировании парафинов образуются соединения с двойной C–C-связью, а при дальнейшем развитии реакции – диены:



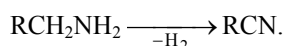
Боковые цепи ароматических соединений также могут дегидрироваться с образованием веществ типа стирола:



Дегидрирование по C–O-связи характерно для первичных и вторичных спиртов, из которых образуются альдегиды и кетоны:



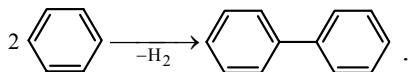
Примером дегидрирования по C–N-связи является отщепление водорода от первичных аминов, протекающее с образованием нитрилов:



Дегидроциклизации – процесс, когда из парафинов путём замыкания цикла и дегидрирования получают ароматические углеводороды:



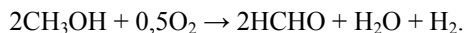
В реакциях дегидроконденсации образуются ди- и полиядерные соединения и высококонденсированные углеводороды:



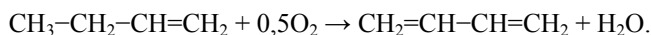
При синтезе аминов и нитрилов из углеводородов и аммиака образуются новые C–N-связи:



Иногда при окислении, осуществляемом при недостатке кислорода, одновременно происходят и окисление, и дегидрирование:



Если кислорода берётся больше, чем требуется по стехиометрии, то реакция сводится к дегидрированию:

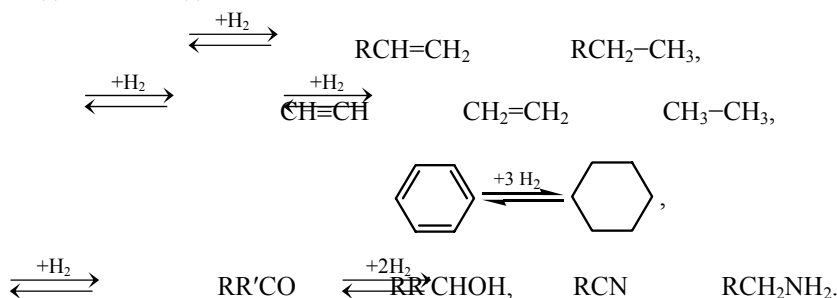


Процессы окислительного дегидрирования занимают промежуточное положение между окислением и дегидрированием.

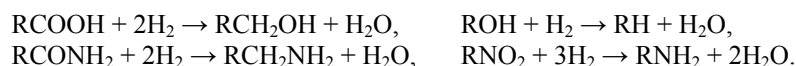
**Классификация реакций гидрирования.** Реакции гидрирования (или гидрогенизации) можно разделить на три группы:

- 1) присоединение водорода по ненасыщенным связям;
- 2) действие водорода, сопровождающееся отщеплением воды или других веществ, не содержащих углерода;
- 3) реакции с водородом, сопровождающиеся расщеплением углерод-углеродных связей (деструктивное гидрирование).

Реакции первой группы противоположны дегидрированию с сохранением расположения атомов в цепи. Они протекают с присоединением водорода по связям C≡C, C=C, C<sub>ар</sub>–C<sub>ар</sub>, C=O-связи альдегидов и кетонов, C=N- и C≡N-связям азотсодержащих соединений и т.д.:



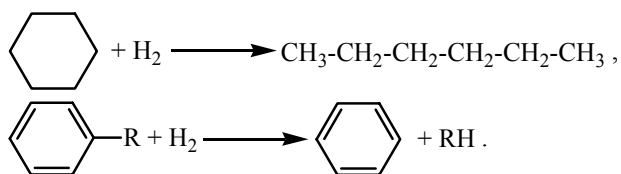
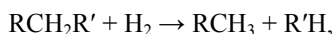
Вторая группа процессов гидрирования соответствует восстановлению органических соединений. К ним принадлежит гидрирование карбоновых кислот в спирты, спиртов – в углеводороды, амидов кислот и нитросоединений – в амины и т.д.:



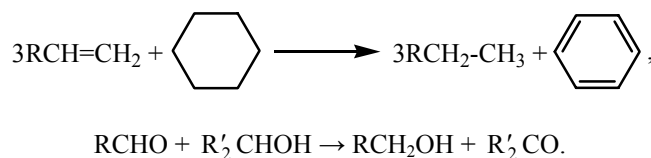
При этом может отщепляться не только вода, но и HCl, NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>S:



Третья группа реакций гидрирования – деструктивное гидрирование, или гидрогенолиз. К ним способны углеводороды с открытой цепью, нафтены, ароматические соединения с боковой цепью:



Особый тип реакций гидрирования-дегидрирования – перераспределение водорода между двумя молекулами (одна отщепляет водород, другая присоединяет). При этом молекулярный водород не требуется.



**Термохимические данные.** Тепловые эффекты основных реакций гидрирования для газообразного состояния веществ приведены в табл. 1.1. Процессы дегидрирования, обратные реакциям гидрирования, имеют те же тепловые эффекты, но противоположные по знаку.

### 1.1. Тепловые эффекты основных реакций гидрирования

Реакция	$-\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль
1) $RCH=CH_2 \xrightarrow{+H_2} RCH_2-CH_3$	113 – 134
2) $CH\equiv CH \xrightarrow{+2H_2} CH_3-CH_3$	311
3) $C_6H_6 \xrightarrow{+3H_2} C_6H_{12}$	206
4) $RCHO \xrightarrow{+H_2} RCH_2OH$	67 – 83
5) $R_2CO \xrightarrow{+H_2} R_2CHOH$	$\approx 58$
6) $RCN \xrightarrow{+2H_2} RCH_2NH_2$	134 – 159
7) $RCOOH \xrightarrow{+2H_2; -H_2O} RCH_2OH$	38 – 42
8) $RNO_2 \xrightarrow{+3H_2; -H_2O} RNH_2$	439 – 472
9) $-CH_2-CH_2- \xrightarrow{+H_2} -CH_3 + -CH_3$	42 – 63

Из приведённых данных видно, что реакции гидрирования являются экзотермическими, дегидрирования – эндотермическими. На одну молекулу присоединяющегося водорода тепловой эффект наиболее высокий для соединений с тройной С–С-связью. Для ароматических систем он меньше, чем для олефинов, что обусловлено нарушением устойчивой ароматической системы. При гидрировании карбонильных групп тепловой эффект ниже, чем для двойной С–С-связи. При этом гидрирование альдегидов (реакция 4) более экзотермично, чем гидрирование кетонов (реакция 5). Близкий к ним тепловой эффект на одну молекулу присоединившегося водорода имеет гидрирование нитрилов (реакция 6). Эти же закономерности (поглощения тепла) соблюдаются для обратных процессов дегидрирования. Из двух реакций гидрирования с выделением воды (реакции 7 и 8) одна имеет самый низкий тепловой эффект, а вторая – самый высокий из всех приведённых процессов гидрирования. Деструктивное гидрирование по С–С-связи (реакция 9) сопровождается сравнительно небольшим выделением тепла.

Экзотермичность и эндотермичность реакций гидрирования и дегидрирования отражаются на технологии оформления производств.

Процессы окислительного дегидрирования имеют тепловой эффект, зависящий от доли реакций окисления и дегидрирования. Поскольку окисление всегда протекает с выделением тепла, введением тех или иных количеств кислорода, можно широко варьировать тепловой эффект суммарного превращения. Это является одним из преимуществ окислительного дегидрирования – устраняются эндотермичность процесса и необходимость в постоянном подогреве реакционной массы.

**Равновесие реакций гидрирования и дегидрирования.** Важной особенностью многих реакций гидрирования и всех процессов дегидрирования является их обратимость. Вследствие экзотермичности гидрирования равновесие будет смещаться в его сторону при пониженных температурах, для эндотермических реакций дегидрирования, наоборот, благоприятна высокая температура. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для процессов дегидрирования изображены на рис. 1.1 а, б. Для гидрирования они имеют ту же абсолютную величину, но противоположны по знаку.

Из рисунка 1.1, а следует, что с повышением молекулярной массы парафина (кривые 2 и 5) равновесие становится более благоприятным для дегидрирования. Наличие фенильных заместителей и разветвление углеродной цепи способствуют отщеплению водорода (кривые 4, 6 и 7). Наиболее легко происходит дегидрирование шестичленных циклоалканов (кривая 8), что объясняется образованием устойчивой ароматической системы. Наоборот, отщепление водорода с получением углеводородов с сопряжёнными двойными (кривая 3) и особенно с тройными связями (кривая 1) термодинамически наименее выгодно.

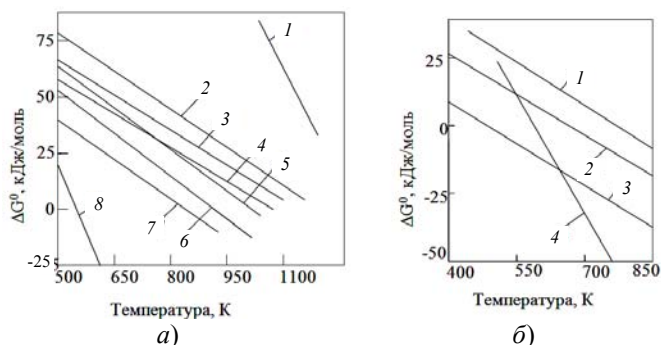
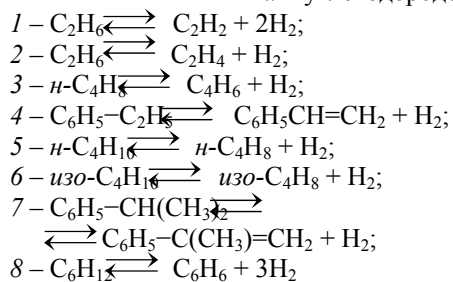


Рис. 1.1. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры

для реакций дегидрирования:

*a* – углеводородов



*б* – спиртов и аминов

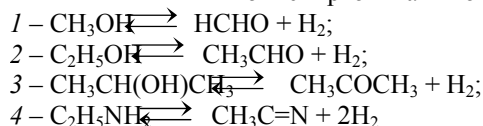
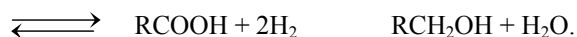


Рисунок 1.1, б показывает, что для спиртов и аминов термодинамические отношения при дегидрировании более благоприятны, чем для любых углеводородов, за исключением шестичленных циклоалканов. Равновесие больше смещено вправо у вторичных спиртов (образование кетонов) и у первичных аминов (получение нитрилов), а меньше – для первичных спиртов, дающих при дегидрировании альдегиды.

Для обратной реакции гидрирования термодинамические отношения противоположны. Здесь равновесие более благоприятно для гидрирования низших олефинов, диенов и особенно ацетиленовых углеводородов, причём наличие фенильных заместителей и разветвления углеродной цепи сказывается отрицательно. Менее выгодны условия гидрирования альдегидов, нитрилов, кетонов и ароматических ядер.

В процессах гидрирования, сопровождающихся выделением воды, равновесие обычно смещено вправо в большей мере, чем в только что рассмотренных случаях. Так, гидрирование спиртов в углеводороды и нитросоединений в амины практически необратимо при всех допустимых температурах. Исключением является превращение карбоновых кислот в спирты, которое сопровождается небольшим изменением  $\Delta G^0$ :



**Влияние термодинамических факторов на выбор условий процесса.** Для получения высокой степени конверсии реагентов при обратимых процессах гидрирования – дегидрирования выбирают условия, при которых достигается более выгодное положение равновесия.

*Процессы дегидрирования* нужно проводить при относительно высокой температуре, которая для разных технологических процессов меняется от 200 до 600 ... 650°C. Она зависит от типа исходного вещества и термодинамических особенностей реакции. Дегидрирование спиртов и аминов, которые более склонны к этой реакции, проводят при 200 ... 400°C, а при получении олефинов, диенов и арилолефинов требуется температура 500 ... 650°C. Все процессы дегидрирования осуществляют в газовой фазе. При дегидрировании ввиду отщепления водорода всегда происходит увеличение объёма газов, поэтому повышению степени конверсии благоприятствует низкое давление. По этой причине для процессов дегидрирования выбирают давление, близкое к атмосферному, а в некоторых случаях осуществляют процесс в вакууме.

Вместо вакуума иногда реакционную массу разбавляют газом или паром, инертным в условиях реакции, что ведёт к снижению парциальных давлений реагентов и росту равновесной степени конверсии. На практике применяют перегретый водяной пар (при  $\approx 0,1$  МПа).

*Процессы гидрирования* проводят при возможно более низкой температуре. В промышленной практике температура колеблется от 100 до 350 ... 400°C (в зависимости от активности катализаторов и реакционной способности исходного вещества). В области низких температур равновесие практически полностью смещено в сторону гидрирования, поэтому реакцию можно провести почти при атмосферном давлении.

При гидрировании происходит уменьшение объёма, поэтому для увеличения равновесной степени конверсии (при сравнительно высоких температурах) используют повышенное давление. В промышленной практике берут давление от 1,5 ... 5 до 30 ... 40 МПа.

Другой метод повышения равновесной степени конверсии состоит в применении избытка водорода по сравнению со стехиометрическим, что широко используется для гидрирования в газовой фазе. Например, гидрирование бензола при 0,1 МПа, 200°C и мольном отношении  $\text{C}_6\text{H}_6:\text{H}_2 = 1:3$  даёт равновесную степень конверсии 95,7%, которая при 10-кратном избытке водорода повышается до 99,5%.

**Катализаторы.** Все реакции гидрирования и дегидрирования каталитические. Применение катализаторов позволяет достигнуть высокой скорости процессов при сравнительно низкой температуре, когда ещё не получают значительного развития нежелательные побочные реакции. Ввиду обратимости реакций дегидрирования – гидрирования и способности любых катализаторов одинаково ускорять как прямой, так и обратный процесс, обе эти реакции катализируются одними и теми же веществами. Их делят на три главные группы:

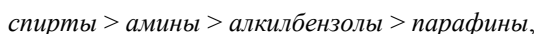
- 1) металлы VIII группы (Fe, Co, Ni, Pd, Pt) и побочной подгруппы I группы (Cu, Ag) периодической системы, а также смеси этих металлов (сплавы);
- 2) оксиды металлов (MgO, ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.);
- 3) сложные оксидные и сульфидные катализаторы, состоящие из смеси оксидов или сульфидов (медь- и цинхромоксидные CuO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кобальтмолибденоксидные – CoO·MoO<sub>3</sub>, никель- и кобальтвольфрамoxidные – NiO·WO<sub>3</sub>, CoO·WO<sub>3</sub>).

Эти вещества, особенно металлы, наносят на пористые носители и добавляют к ним различные промоторы – оксиды других металлов, щёлочи и др. Катализаторы применяют в разных формах – от тонкодиспергированных в жидкости до формованных (в виде цилиндров, колец, таблеток). Для каждого процесса активность и селективность разная.



**Кинетика реакций гидрирования и дегидрирования.** Скорость этих реакций может зависеть от диффузионных и кинетических факторов. Первые из них играют тем меньшую роль, чем интенсивнее перемешивание и турбулентность потоков и чем ниже температура.

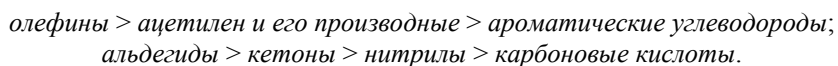
Скорость дегидрирования зависит от температуры, способность к дегидрированию на оксидных катализаторах уменьшается в ряду:



увеличиваясь при удлинении и разветвлении углеродной цепи.

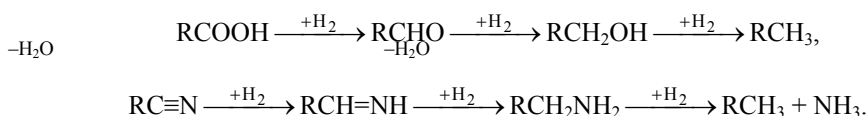
Процессы гидрирования осуществляют в условиях, когда равновесие смещено вправо.

По способности к гидрированию разные классы соединений располагаются в следующие ряды:

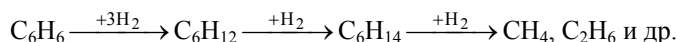


**Селективность реакций гидрирования и дегидрирования.** Селективность этих реакций важна в двух отношениях – для предотвращения более глубоких превращений, ведущих к снижению выхода целевого продукта, и для направленного взаимодействия по определённой функциональной группе исходного вещества. Поэтому селективность зависит от развития последовательных и параллельных реакций.

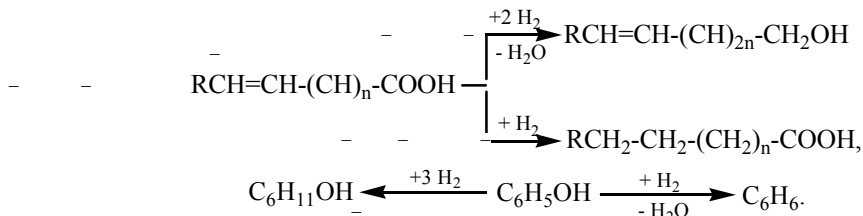
Многие процессы гидрирования протекают через ряд промежуточных стадий. Так, карбоновые кислоты, альдегиды и кетоны восстанавливаются последовательно в спирты и углеводороды; нитрилы – в имины, амины и углеводороды:



При дальнейшем течении реакций может произойти гидрогенолиз органического соединения с образованием нежелательных продуктов:



В молекуле органического соединения могут находиться две или несколько функциональных групп, способных к гидрированию, при этом гидрирование должно протекать только в одной из них. При гидрировании ненасыщенных кислот получают ненасыщенный спирт или насыщенную кислоту, из фенолов – спирт циклогексанового ряда или ароматический углеводород:



В процессах дегидрирования наблюдается система последовательно-параллельных реакций, которые дополняются превращениями, вызванными более высокой температурой в сравнении с гидрированием.

На одном и том же катализаторе селективность процесса зависит от ряда факторов, в том числе от относительной реакционной способности органических веществ или отдельных функциональных групп и от их способности адсорбироваться на поверхности катализатора. Часто оба фактора влияют параллельно. Иногда вещество, лучше сорбируемое, вытесняет с поверхности катализатора другой реагент или промежуточный продукт и гидрируется в первую очередь.

Сорбционная способность катализатора – показатель, который учитывают при выборе контакта. Металлические катализаторы, особенно Pt, Pd и Ni, не имеют специфической способности к адсорбции полярных соединений и функциональных групп, и на их поверхности легче протекает адсорбция реагента по С–С-связям. Поэтому ненасыщенные кетоны, карбоновые кислоты и некоторые производные ароматических углеводородов гидрируются на металлических контактах по С–С-связям с сохранением полярной группы (гидрирование ненасыщенных жиров и кислот, получение циклогексанола из фенола). Наоборот, оксидные катализаторы, имеющие полярную кристаллическую решётку, обладают специфической сорбционной способностью к полярным группам органических веществ. Полифункциональное соединение при адсорбции на поверхности оксидного катализатора оказывается ориентированным по полярной группе, поэтому ненасыщенные и ароматические альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, нитросоединения и другие вещества гидрируются на оксидных катализаторах по кислородсодержащим группам с сохранением ненасыщенных связей.

Независимо от выбора катализатора и других условий, на селективность гидрирования и дегидрирования сильно влияет температура. Обычно чем ниже температура, тем селективнее можно провести процесс по более реакционноспособным группам или остановить его на определённой промежуточной стадии. Повышение температуры способствует глубоким превращениям. Нежелательные побочные реакции гидрогенолиза, крекинга, дегидроконденсации и другие имеют более высокую энергию активации, чем дегидрирование или гидрирование.

Селективность также зависит от времени контакта, определяющего фактическую степень конверсии исходного вещества. Чем она ближе к равновесной, тем значительнее развитие последовательных реакций более глубокого гидрирования, гидрогенолиза, крекинга или конденсации, ведущих к снижению селективности. Поэтому для каждого процесса гидрирования и дегидрирования имеются оптимальные степень конверсии и время контакта. Обычно гидрирование проводят до высокой степени конверсии (более 90%), а время контакта в разных случаях изменяется от долей минуты до нескольких часов. При более высокотемпературном дегидрировании, осложнённом обратимостью реакции, степень конверсии составляет иногда всего 20 ... 40%, а время контакта находится в пределах от долей секунды до нескольких секунд.

## 1.2. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ

Практическое значение имеют процессы дегидрирования:

- 1) дегидрирование и окисление спиртов (получение формальдегида и некоторых кетонов);
- 2) дегидрирование алкилароматических соединений (получение стирола и его гомологов);
- 3) дегидрирование парафинов и олефинов (получение бутадиена-1,3 и изопрена).

### 1.2.1. Дегидрирование и окисление спиртов

**Дегидрирование вторичных спиртов.** Равновесие реакций дегидрирования вторичных спиртов сдвинуто вправо при 250 ... 300°C, но процесс осуществляют при 400 ... 450°C, когда реакция становится необратимой. Катализаторами служат Cu, ZnO, Ag на пемзе и др. Побочно идёт дегидратация спирта с образованием олефина, селективность по кетону – 98%. Это позволяет работать при 80 ... 90% степени конверсии с рециркуляцией непревращённого спирта на дегидрирование.

Высокая эндотермичность дегидрирования обуславливает применение трубчатых реакторов, в межтрубном пространстве которых циркулируют горячие газы от сжигания газообразного или жидкого топлива. Реакционный узел дегидрирования спиртов приведён на рис. 1.2.

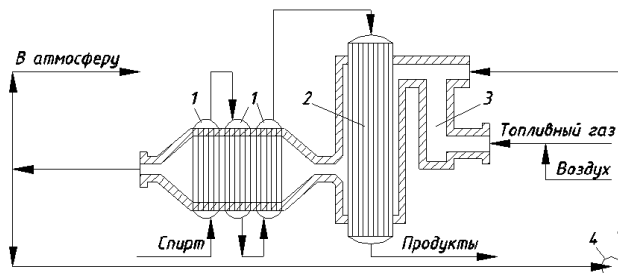


Рис. 1.2. Реакционный узел для дегидрирования спиртов:

1 – испаритель-перегреватель; 2 – трубчатый реактор; 3 – топка; 4 – газодувка

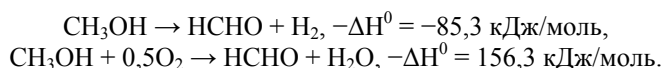
В топке 3 происходит сгорание топливного газа, подаваемого вместе с воздухом через специальные форсунки. Температура топочных газов слишком высока, поэтому их разбавляют обратным газом (циркуляция его в системе осуществляется газодувкой 4). Спирт поступает вначале в систему испарителей-перегревателей 1, где он нагревается до нужной температуры частично охлаждёнными топочными газами. Затем пары спирта попадают в реактор 2, где в трубах находится катализатор. Реакционная смесь подогревается горячими топочными газами, находящимися в межтрубном пространстве, что компенсирует поглощение тепла из-за эндотермичности процесса. После выхода из контактного аппарата реакционные газы охлаждают в холодильнике-конденсаторе (на рисунке не показан), а в случае летучести продуктов их дополнительно улавливают водой. Полученный конденсат (и водные растворы) ректифицируют, выделяя целевой продукт и непрореагировавший спирт (его возвращают на дегидрирование).

**Совмещённое дегидрирование и окисление метанола. Производство формальдегида.** Формальдегид HCHO представляет собой бесцветный газ с острым раздражающим запахом. При хранении он легко полимеризуется и нередко выпускается в виде твёрдого полимера – параформальдегида (параформ), который легко деполимеризуется.

Большей частью формальдегид выпускают в виде водного раствора 37%, называемого формалином, в очень крупных масштабах. В нём формальдегид присутствует в виде гидрата HCHO·H<sub>2</sub>O и низкомолекулярных полимеров (полиоксиметиленгликоли). Во избежание более глубокой полимеризации и выпадения осадка к формалину добавляют 7 ... 12% метанола в качестве стабилизатора. Применяют для производства полимеров и в качестве промежуточного вещества для синтеза изопрена, пентаэритрита и других веществ.

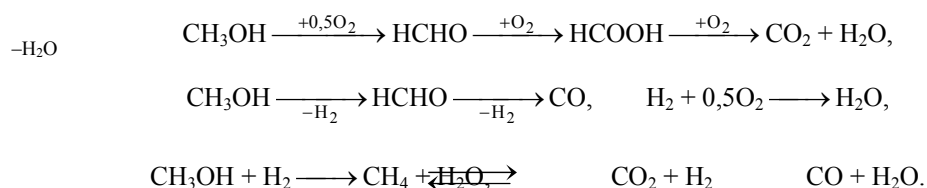
Формальдегид производят из метанола дегидрированием, совмещённым с частичным окислением, и окислением в избытке воздуха.

Дегидрирование первичных спиртов менее благоприятно в сравнении с вторичными спиртами по условиям равновесия и селективности. По этой причине и с целью устранения эндотермичности процесса осуществляют совместное дегидрирование и окисление метанола:



Соотношение этих реакций подбирают так, что суммарная реакция будет экзотермична настолько, чтобы возместить потери тепла в окружающую среду и нагреть исходную смесь до нужной температуры. При получении формальдегида это достигается, когда процесс на 55% идёт через окисление и на 45% через дегидрирование; тогда процесс можно осуществить в адиабатических реакторах, не имеющих поверхностей теплообмена. При указанном соотношении реакций дегидрирования и окисления исходная паровоздушная смесь должна содержать  $\approx 45\%$  (об.) метанола, что находится за верхним пределом взрываемости метанола в воздухе (34,7% (об.)).

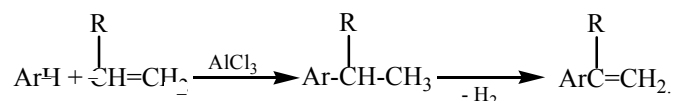
При получении формальдегида протекают побочные процессы более глубокого окисления, дегидрирования и гидрирования, ведущие к образованию оксидов углерода, муравьиной кислоты, воды и метана:



Окислительное дегидрирование идёт при недостатке кислорода, поэтому глубокое окисление не получает значительного развития. Дегидрирование, инициируемое кислородом, протекает быстрее. Процесс реализуют при температуре 500 ... 600°C, большой скорости и времени контакта 0,01 ... 0,03 с. Выход формальдегида на пропущенное сырьё 80 ... 85% при степени конверсии метанола 85 ... 90%. Добавление воды к исходному метанолу повышает выход и степень конверсии. Катализаторами синтеза формальдегида этим методом служит металлическая медь (в виде сетки или стружек) или серебро, осаждённое на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 1.2.2. Дегидрирование алкилароматических соединений. Производство стирола и его гомологов

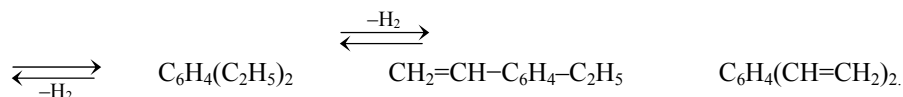
Дегидрирование алкилароматических соединений имеет большое промышленное значение для получения стирола и его гомологов. При этом стадия дегидрирования завершает двухстадийный процесс, который начинается с алкилирования бензола или его гомологов олефином:



*Стирол*  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$  – бесцветная жидкость ( $t_{\text{кип.}} = 145,2^\circ\text{C}$  при 0,1 МПа). Полимеризуется при нагревании или под влиянием инициаторов с образованием твёрдого полимера – полистирола.

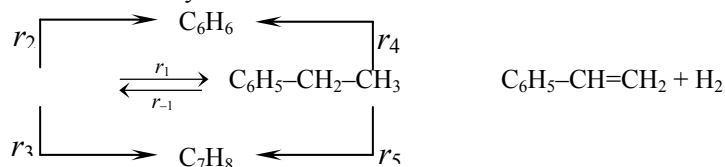
*$\alpha$ -Метилстирол*  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  – бесцветная жидкость ( $t_{\text{кип.}} = 161 \dots 162^\circ\text{C}$ ). Применяют в производстве синтетических каучуков.

*Дивинилбензол*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  используется в производстве ионообменных смол. Получают из смеси изомеров диэтилбензола:



**Основные закономерности процесса.** Равновесие реакций дегидрирования алкилбензолов неблагоприятно для получения олефинов. При доступной температуре (600 ... 630°C) для повышения равновесной степени конверсии при атмосферном давлении разбавляют углеводороды водяным паром в массовом отношении от (2,5 ... 3):1 до (6 ... 8):1.

В качестве гетерогенных катализаторов берут железоксидные катализаторы, содержащие 55 ... 80%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2 ... 28%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 15 ... 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Катализатор работает непрерывно в течение одного–двух месяцев, далее его регенерируют; срок службы один–два года. При дегидрировании алкилбензолов на этих катализаторах протекает ряд побочных реакций. Так, из этилбензола образуются бензол и толуол по схеме:



Селективность дегидрирования алкилбензолов зависит от температуры, разбавления водяным паром и степени конверсии.

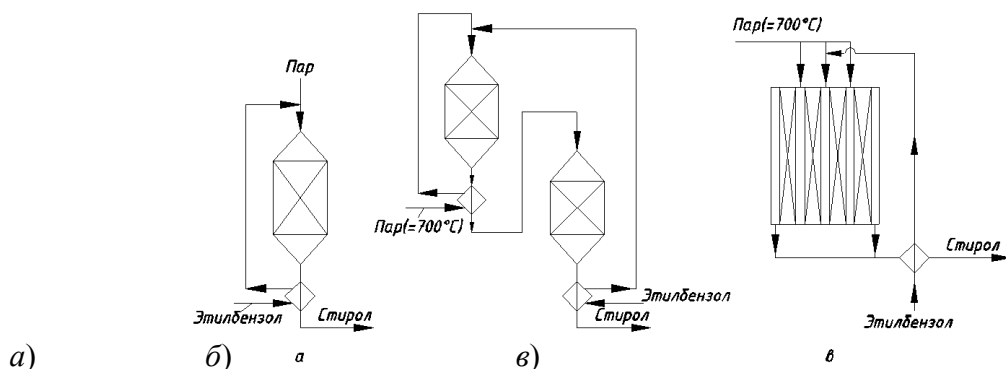
Селективность падает, когда фактическая степень конверсии приближается к равновесной. Разбавление паром, увеличивая равновесную степень конверсии, способствует росту селективности. Влияние температуры: с одной стороны, при её повышении растёт равновесная степень конверсии, но, с другой – становятся более существенны некоторые побочные реакции, в том числе закоксовывание катализатора, снижающее его активность. В результате оптимальная температура дегидрирования для этилбензола составляет 580 ... 600°C, для более реакционноспособного изопропилбензола – 530 ... 550°C. Оптимальный выбор катализатора, условий процесса повышает селективность до 90%.

Реакционный узел дегидрирования алкилбензолов выполняют по-разному. Один из видов – трубчатый реактор, обогреваемый топочным газом, по типу, изображённому на рис. 1.2. Его достоинство – близкий к изотермическому профиль

температуры, что позволяет получать высокую степень конверсии при хорошей селективности. Недостаток такого реактора – высокие металлоёмкость и капитальные затраты.

Другие аппараты со сплошным слоем катализатора, не имеющие поверхностей теплообмена (рис. 1.3, *а*) работают в адиабатических условиях, и реакционная смесь постепенно охлаждается, причём водяной пар играет здесь и роль аккумулятора тепла, не давая смеси чрезмерно охладиться. При получении стирола в единичном адиабатическом реакторе степень конверсии этилбензола составляет  $\approx 40\%$ . Недостатки такого реактора – существенное охлаждение смеси, вызывающее смещение равновесия в нежелательную сторону, и как следствие – снижение скорости и селективности. Степень конверсии нельзя довести до значительной величины, что повышает удельный расход пара.

Существуют другие конструкции реакционных узлов, приближающие процесс к изотермическому и лучше учитывающие особенности равновесия реакции. В одном (рис. 1.3, *б*) имеются два реактора (или два слоя катализатора); охладившуюся в первом аппарате смесь до подачи во второй подогревают перегретым паром до  $600 \dots 630^\circ\text{C}$ . Реактор, изображённый на рис. 1.3, *в*, имеет два-три кольцевых слоя катализатора, причём в первый слой поступает весь этилбензол, но лишь часть водяного пара. В пространство между слоями катализатора подают дополнительное количество перегретого пара; с его помощью повышается температура смеси, происходит ступенчатое разбавление смеси, что приводит к отклонению параметров от равновесного состояния и способствует росту скорости и селективности реакции. В этих установках при сохранении высокой селективности ( $89 \dots 90\%$ ) достигаются большие степени конверсии ( $60 \dots 75\%$ ) и интенсивность процесса (объёмная скорость  $0,5 \dots 0,6 \text{ ч}^{-1}$ ), снижается удельный расход пара.

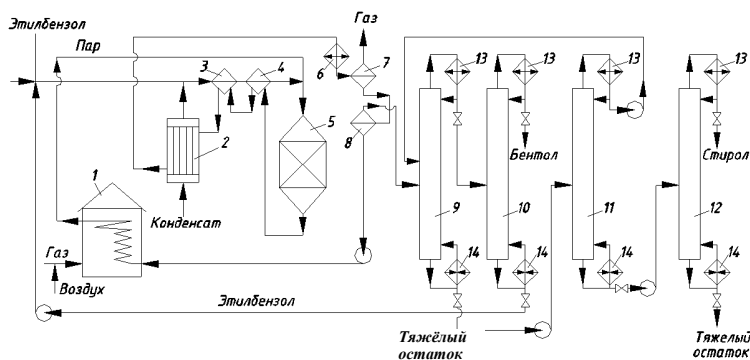


**Рис. 1.3. Реакционные узлы для дегидрирования этилбензола:**  
*а* – единичный реактор адиабатического типа; *б* – узел из двух реакторов с промежуточным подогревом смеси; *в* – реактор с несколькими слоями катализатора и секционированной подачей перегретого пара

**Технологическая схема производства стирола** изображена на рис. 1.4. Свежий и рециркулирующий этилбензол вместе с небольшим количеством пара подают в теплообменники 3 и 4, где пары нагреваются горячей реакционной смесью до  $520 \dots 530^\circ\text{C}$ . Перегретый до  $700^\circ\text{C}$  водяной пар вырабатывают в трубчатой печи 1, откуда он поступает на смешение с парами этилбензола и затем – в реактор 5.

Реакционная смесь на выходе имеет температуру  $560^\circ\text{C}$ . Она отдаёт своё тепло в теплообменниках 4 и 3 для подогрева этилбензола и затем в котле-утилизаторе 2 – для получения пара низкого давления (этот пар служит для испарения и разбавления этилбензола перед теплообменником 3). Затем парогазовую смесь охлаждают в системе холодильников 6 водой и рассолом, отделяют в сепараторе 7 конденсат от газа, который поступает в линию топливного газа. В сепараторе 8 конденсат разделяют на водную и органическую фазы. Последнюю, содержащую непревращённый этилбензол, стирол и побочные продукты (бензол, толуол), называют печным маслом. Оно поступает на ректификацию, которую оформляют с учётом довольно значительной склонности стирола к термической полимеризации. Чтобы её предотвратить, используют ингибиторы (гидрохинон), снижают температуру перегонки за счёт применения вакуума, сокращают время пребывания стиролсодержащих жидкостей в колоннах путём применения насадок, специальных конструкций кубов и т.д. Ректификация затрудняется также близостью температур кипения этилбензола ( $136^\circ\text{C}$ ) и стирола ( $145^\circ\text{C}$ ).

Печное масло поступает в вакуум-ректификационную колонну 9, где от него отгоняют бензол, толуол и большую часть этилбензола. Этот дистиллят в колонне 10 делят на бензолтолуольную фракцию (бентол) и этилбензол, возвращаемый на дегидрирование. Кубовую жидкость колонны 9, содержащую стирол, направляют в вакуум-ректификационную колонну 11, где отгоняют остатки этилбензола вместе с некоторой частью стирола.



**Рис. 1.4. Технологическая схема производства стирола:**

1 – трубчатая печь; 2 – котёл-утилизатор; 3, 4 – теплообменники; 5 – реактор;  
6 – холодильник; 7, 8 – сепараторы; 9 – 12 – ректификационные колонны;  
13 – дефлегматор; 14 – кипятильник

Эту смесь возвращают на ректификацию в колонну 9. Кубовую жидкость колонны 11 подвергают заключительной ректификации в вакуумной колонне 12. Дистиллятом является стирол 99,8%, удовлетворяющий по качеству требованиям к этому мономеру. В кубе колонны остаётся тяжёлый остаток, содержащий полимеры стирола. Из него в двух перегонных кубах (на схеме не изображены) периодически отгоняют более летучие вещества, возвращаемые на ректификацию в колонну 12.

### 1.2.3. Дегидрирование парафинов и олефинов. Производство бутадиена и изопрена

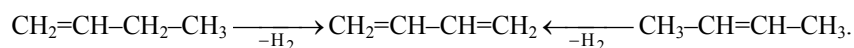
Дегидрирование парафинов, олефинов, а именно *n*-бутана, *n*-бутенов, изопентана и изопентенов, имеет важное значение в производстве мономеров для синтетического каучука – бутадиена-1,3 и изопрена.

*Бутадиен-1,3 (дивинил)*  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  – бесцветный газ, конденсирующийся в жидкость при  $-4,3^\circ\text{C}$ . С воздухом даёт взрывоопасные смеси в пределах концентраций 2,0 ... 11,5% (об.), токсичен.

Известно несколько способов получения бутадиена-1,3:

1) выделение бутадиена-1,3 из C4-фракции продуктов пиролиза жидких фракций нефти. Этот способ является самым экономичным;

2) дегидрирование *n*-бутеновой фракции, выделенной из продуктов пиролиза или каталитического крекинга после извлечения бутадиена-1,3 и изобутена:



По экономичности этот способ занимает второе место;

3) дегидрирование *n*-бутана, выделенного из попутных газов:

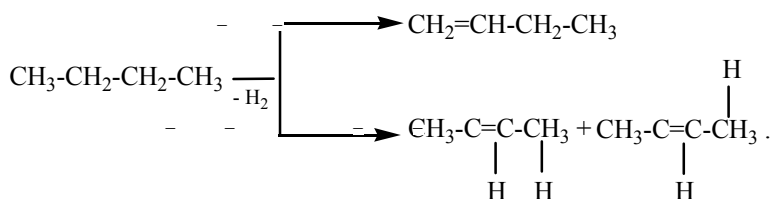


*Изопрен*  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$  (2-метилбутадиен-1,3) – бесцветная жидкость, кипящая при  $34^\circ\text{C}$ . С воздухом он образует взрывоопасные смеси в пределах концентраций 1,7 ... 11,5% (об.).

Для получения синтетического каучука изопрен более ценен, чем бутадиен, но его производство сложнее реализовать, чем получение бутадиена-1,3. Кроме бутадиена-1,3 и изопрена, методом дегидрирования частично получают *изобутен* и высшие олефины.

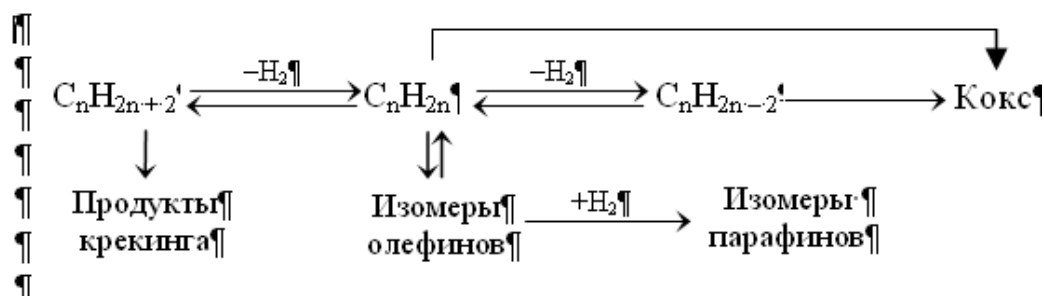
**Дегидрирование парафинов в моноолефины.** При производстве бутадиена-1,3 и изопрена эта реакция является первой стадией двухстадийного процесса дегидрирования. Дегидрирование парафинов в моноолефины в термодинамическом отношении более благоприятно, чем дегидрирование алкилароматических углеводородов и олефинов. При температуре  $\approx 600^\circ\text{C}$  процесс ведут без разбавителей при давлении, лишь немного превышающем атмосферное.

При дегидрировании парафинов C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> образуется смесь изомерных олефинов, так из бутана получают бутен-1, *цис*- и *транс*-бутен-2:



Кроме того, получаются соответствующие диены, но в небольшом количестве, так как условия реакции термодинамически неблагоприятны для их образования. Побочно протекают крекинг, изомеризация и коксообразование. В

отношении реакций расщепления парафины более реакционноспособны, чем олефины, поэтому низших углеводородов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и др.) образуется больше. Считается, что изомеризация в основном происходит с олефинами, причём изомерные олефины (изобутен или *n*-пентен) частично гидрируются. В продуктах реакции находятся поэтому и изомерные парафины (изобутан и *n*-пентан), образуется значительное количество кокса за счёт реакций уплотнения олефинов и диенов и разложения углеводородов на углерод и водород:

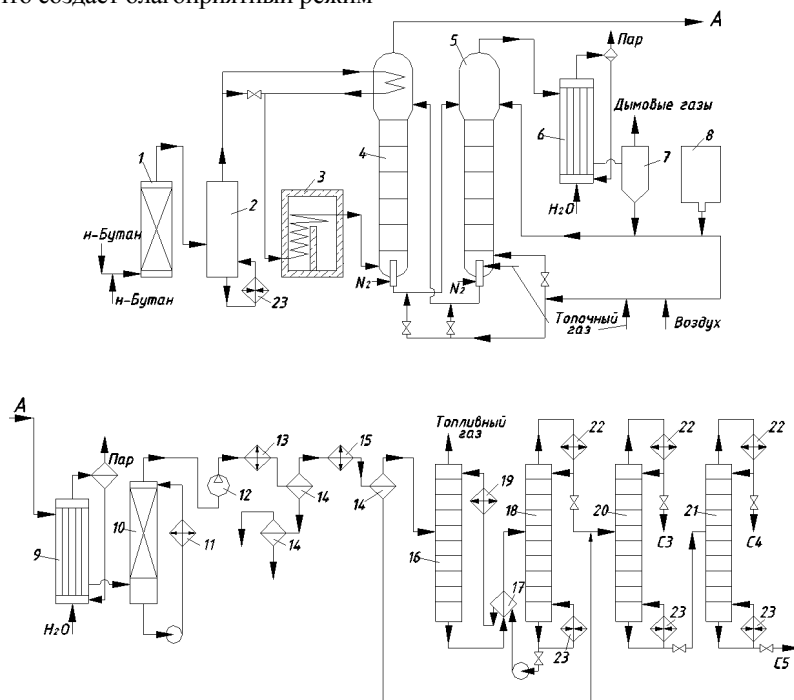


Катализаторы дегидрирования парафинов должны быть активными в отношении основной реакции, но не ускорять процессы крекинга, изомеризации, закоксовывания. Лучшие – оксидные алюмохромовые катализаторы на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащие 10 ... 40%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 2 ... 10% оксидов щелочных металлов ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BeO}$ ); последние служат для нейтрализации кислотных центров  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вызывающих крекинг, изомеризацию. Эти катализаторы чувствительны к влаге, поэтому исходные фракции  $\text{C}_4$ – $\text{C}_5$  не должны содержать более 1 мг водяных паров в  $1 \text{ м}^3$ .

Алюмохромовые катализаторы активны к дегидрированию *n*-бутана и изопентана при 500 ... 650°C, повышение температуры ведёт к развитию побочных реакций, имеющих более высокую энергию активации. Оптимальные температуры 560 ... 590°C при дегидрировании *n*-бутана и 530 ... 560°C при дегидрировании более реакционноспособного изопентана. Селективность падает при повышении степени конверсии исходного парафина, поэтому её ограничивают величиной 40 ... 45%.

Технологический процесс дегидрирования парафинов в соответствующие олефины составляют три основные стадии: 1) дегидрирование парафина с регенерацией катализатора; 2) выделение бутан-бутеновой (или пентан-пентеновой) фракции из продуктов реакции; 3) разделение этой фракции с получением бутенов (или изопентенов).

Технологическая схема дегидрирования бутана в бутен изображена на рис. 1.5. Свежий и рециркулирующий *n*-бутан в жидком виде поступает в осушитель 1, заполненный адсорбентом ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , цеолиты), далее в испаритель 2. Полученные пары подогреваются в трубчатой печи 3 до 540 ... 550°C и поступают под распределительную решётку реактора 4 на дегидрирование. В нём имеется несколько провальных тарелок, которые делят реакционный объём на секции. Регенерированный катализатор подают на верхнюю распределительную решётку, и псевдоожиженный слой катализатора и реакционные газы движутся противотоком друг к другу, что создаёт благоприятный режим



**Рис. 1.5. Технологическая схема первой стадии дегидрирования парафинов:**

1 – осушитель; 2 – испаритель; 3 – трубчатая печь; 4 – реактор; 5 – регенератор; 6, 9 – котлы-утилизаторы; 7 – электрофильтр; 8 – бункер; 10 – скруббер; 11, 13, 15, 19 – холодильники; 12 – компрессор; 14 – сепаратор; 16 – абсорбер; 17 – теплообменник; 18 – отпарная колонна; 20, 21 – ректификационные колонны; 22 – дефлегматор; 23 – кипятильник

процесса (более горячий катализатор контактирует с частично прореагировавшей смесью и наоборот, чем достигается выравнивание скоростей реакции по всему объёму). В верхней части реактора имеется «закалочный» змеевик, где реакционные газы охлаждаются *n*-бутаном, идущим на дегидрирование. Температура газов быстро снижается (450 ... 500°C), предотвращается их дальнейшее разложение. В циклонах (наверху реактора) из газов улавливают захваченный ими катализатор, который возвращают по трубе в слой катализатора. Тепло горячих газов, выделяющихся при дегидрировании, используют в котле-утилизаторе 9 для получения водяного пара. Затем их дополнительно охлаждают в скруббере 10 циркулирующей через холодильник 11 водой, которая улавливает катализаторную пыль, прошедшую через циклоны.

Закоксованный катализатор с низа реактора 4 стекает по трубе (десорбер), в которой его отдувают от углеводородов азотом. Далее катализатор подхватывается потоком горячего транспортирующего газа (воздух + газы сгорания топлива) и при помощи пневмотранспорта поступает на верх регенератора 5. Последний имеет распределительную и несколько провальных решёток, которые делят его объём на секции.

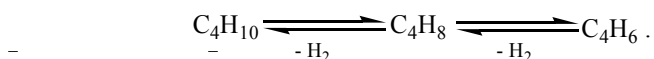
Регенерация осуществляется с псевдооживленным слоем катализатора при противотоке газа-окислителя, поступающего под нижнюю распределительную решётку регенератора. Поскольку необходимо избегать перегревов, ведущих к дезактивированию катализатора, проводят регенерацию смесью воздуха с газами сгорания топлива, содержащей только 2 ... 3% (об.) кислорода. При этом оксид хрома всё же частично окисляется в CrO<sub>3</sub>, и при восстановлении последнего в реакторе образуется вода, вредно влияющая на свойства катализатора. Во избежание этого в десорбер регенератора подают топочный газ, восстанавливающий катализатор, и ещё ниже – азот, отдувающий пары воды и газы сгорания. После этого регенерированный катализатор при 640 ... 650°C подхватывается транспортирующим газом и возвращается в реактор.

Газы регенерации проходят циклоны, расположенные в верхней части регенератора, и их тепло используют в котле-утилизаторе 6, где получается водяной пар. Затем в электрофильтре 7 улавливают захваченный газами катализатор и сбрасывают дымовые газы в атмосферу. Этот катализатор вновь возвращают пневмотранспортом в регенератор. Для восполнения катализатора имеется бункер 8, из которого свежий катализатор стекает по трубе, подхватывается транспортирующим газом и поступает в реактор дегидрирования.

Реакционные газы после скруббера 10 имеют температуру 60°C. Их сжимают в компрессоре 12 до 1,3 МПа и охлаждают водой в холодильнике 13; из конденсата отделяют воду в сепараторе 14. Затем газ дополнительно охлаждают в рассольном холодильнике 15. Несконденсировавшийся газ, состоящий из водорода, СО и низших углеводородов, поступает в абсорбер 16, орошаемый фракцией C<sub>5</sub>, которая улавливает захваченные газом пары C<sub>4</sub> и частично C<sub>3</sub>. Кубовая жидкость этого абсорбера через теплообменник 17 направляется в отпарную колонну 18, в кубе которой собирается фракция C<sub>5</sub>, направляемая через теплообменник 17 и холодильник 19 на орошение абсорбера 16.

Лёгкий погон колонны 18, углеводородный слой из сепаратора 14 и конденсат из холодильника 15 подвергают ректификации в колоннах 20 и 21. В первой отгоняют углеводороды C<sub>3</sub>, а во второй – бутан-бутеновую фракцию от высших углеводородов. Заключительную стадию разделения C<sub>4</sub>- или C<sub>5</sub>-фракций нельзя осуществить ректификацией из-за близости температур кипения компонентов смеси. Используют метод экстрактивной дистилляции. Изобутен получают из изобутана так же. В этом случае температура реакции ниже 550 ... 580°C.

**Одностадийное дегидрирование парафинов в диены.** Двухстадийный метод получения бутадиена-1,3 имеет недостатки: необходимость разделения газовых смесей после каждой стадии, повышенные энергетические и капитальные затраты. При одностадийном процессе протекают две обратимые последовательные стадии дегидрирования:

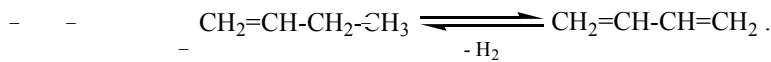


Реакционный узел при одностадийном процессе включает ряд блоков, состоящих из 5 ... 8 горизонтальных реакторов со стационарным слоем катализатора. Каждый реактор работает периодически, по регенеративному принципу использования тепла. В период выжигания кокса и регенерации катализатора последний разогревается до 600°C. Затем следуют эвакуация газов сгорания при помощи вакуума (1,5 ... 2 мин) и дегидрирование, когда тепло насадки используется для проведения эндотермического процесса и она охлаждается до минимально допустимой температуры (580°C). После этого реактор продувают перегретым водяным паром для вытеснения углеводородов (1,5 ... 2 мин) и вновь проводят регенерацию катализатора. Чтобы охлаждение в период дегидрирования происходило не слишком быстро, к катализатору добавляют гранулы прокалённого глинозёма, играющего роль аккумулятора тепла. В этом случае стадии дегидрирования и регенерации длятся по 5 ... 9 мин с общей длительностью цикла работы реактора 15 ... 20 мин. Все переключения потоков проводятся автоматически, и благодаря наличию в блоке 5 ... 8 реакторов создаётся непрерывный и постоянный поток исходных веществ и получаемых продуктов. Степень конверсии исходного сырья составляет 20 ... 30% при селективности ≈55%. Контактный газ содержит ≈11% (масс.) бутадиена-1,3 и 25 ... 30% (масс.) бутенов.

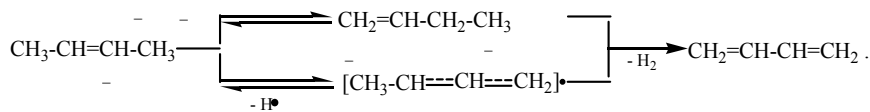
**Дегидрирование высших *n*-парафинов** в олефины C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub> сильно отличается по своей технологии от рассмотренного выше процесса. Процесс проводится с использованием Pt-катализаторов с добавками металлов и щёлочей, нанесённых на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, цеолиты или силикагель. Другое отличие состоит в необходимости разбавления смеси водородом, который предотвращает быстрое закоксовывание катализатора и развитие последовательных реакций дегидрирования. Мольное отношение водорода и *n*-парафинов составляет (6 ... 8):1 и общее давление 0,2 ... 0,4 МПа, что неблагоприятно сказывается на равновесной степени конверсии. Степень конверсии достигает 11 ... 14% при селективности 89 ... 93%. Дегидрирование ведут в реакторе со стационарным сплошным слоем катализатора в адиабатических условиях (460 ... 500°C).

**Дегидрирование олефинов** в термодинамическом отношении неблагоприятно, как и дегидрирование алкилароматических углеводородов. Поэтому для повышения равновесной степени конверсии при температуре ≈600°C разбавляют реагирующую смесь водяным паром.

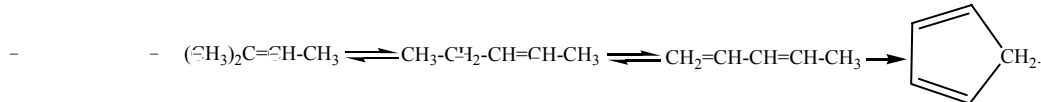
*n*-Бутены или изопентены, поступающие на дегидрирование, представляют собой смесь изомеров (непосредственно дегидрируются только α-олефины):



$\beta$ -Изомеры изомеризуют с перемещением двойной связи или образованием поверхностного радикала с делокализованными электронами:



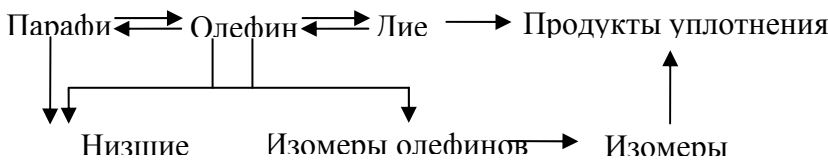
Кроме целевых реакций идут побочные процессы крекинга, скелетной изомеризации и коксообразования. В результате крекинга из олефинов получают метан и углеводороды  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$ . Изомеризация *n*-бутена ведёт к образованию изобутена, но эта реакция нежелательна для изопентенов, когда получившиеся *n*-пентены могут дальше дегидрироваться в пента-диен-1,3 (пиперилен), а последний способен замыкать цикл с образованием циклопентадиена:



Отрицательная роль побочных реакций: снижение селективности; получение примесей, затрудняющих очистку и выделение продуктов.

При дегидрировании олефинов получается небольшое количество парафинов, которые крекируются легче, чем соответствующие олефины. Часть углеводородов и кокса подвергается также конверсии водяным паром, вследствие чего в газе содержатся оксиды углерода.

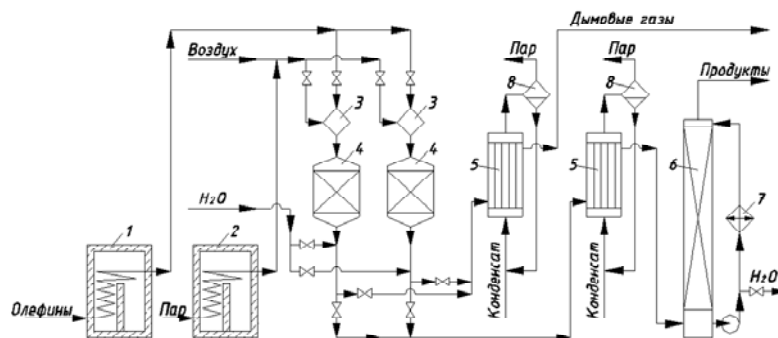
Схема превращений при дегидрировании олефинов такова:



В соответствии с изложенным катализаторы дегидрирования олефинов должны ускорять дегидрирование и изомеризацию с перемещением двойной связи, но должны быть мало активными в отношении крекинга, скелетной изомеризации и коксообразования. Лучшими являются кальцийникельфосфатные катализаторы (ИМ-2204). Их состав соответствует формуле  $\text{Ca}_8\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$ , они содержат промотирующую добавку ( $\approx 2\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Особенность этих контактов – быстрое закоксовывание и потеря активности, вследствие чего требуется часто выжигать кокс. Периоды дегидрирования и регенерации катализатора чередуют каждые 15 мин, предварительно продувая реактор водяным паром.

Дегидрирование ведут, разбавляя исходную смесь водяным паром в объёмном отношении 20:1, при объёмной скорости по газообразному углеводороду 150 ... 200  $\text{ч}^{-1}$  и давлении, немного превышающем атмосферное. Оптимальная температура при дегидрировании *n*-бутенов 600 ... 650°C; степень конверсии 40 ... 45%, селективность по бутадиену 1,3 ... 85%. Для изопентена, более реакционноспособного и более склонного к побочным реакциям, температура снижается до 550 ... 600°C; тогда степень конверсии достигает 40%, селективность 82 ... 84%.

Для проведения процесса используют реакторы со стационарным слоем катализатора, не имеющие поверхностей теплообмена и работающие в адиабатическом режиме. При этом пар играет роль теплоносителя, не позволяющего смеси чрезмерно охладиться (перепад температур вход – выход из катализаторного слоя составляет 30 ... 40°C).



**Рис. 1.6. Технологическая схема дегидрирования олефинов:**

1, 2 – трубчатые печи; 3 – смесители; 4 – реакторы; 5 – котлы-утилизаторы; 6 – скруббер; 7 – холодильник; 8 – паросборник

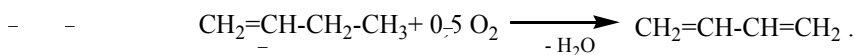
Схема процесса дегидрирования олефинов изображена на рис. 1.6. Олефиновую фракцию и водяной пар, перегретые в трубчатых печах 1 и 2 соответственно до 500 и 700°C, смешивают, устанавливая на входе в реактор нужную температуру. Ввиду быстрой смены периодов дегидрирования и регенерации катализатора реакторы 4 работают попеременно: в одном идёт дегидрирование олефина, а в другом – регенерация катализатора смесью воздуха с водяным паром. После каждого из этих периодов аппараты кратковременно продувают водяным паром (все переключения циклов проводят автоматически). Тепло



газов регенерации и реакционного газа используют для получения пара, после чего газы регенерации сбрасывают в атмосферу, а реакционный газ направляют на разделение. Вначале отделяют низшие и высшие углеводороды (ректификацией при небольшом избыточном давлении), а из полученных фракций C<sub>4</sub> или C<sub>5</sub> выделяют соответственно бутадиен или изопрен. Непревращённые олефины возвращают на дегидрирование.

Кроме кальцийникельфосфатных контактов (ИМ-2204) применяют железооксидные катализаторы (К-16), содержащие 25 ... 90% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 ... 50% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, до 15% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и другие компоненты. Они являются саморегенерирующимися и способны работать непрерывно до 24 ч, после чего регенерируются. На этих катализаторах процесс ведут при разбавлении исходной смеси водяным паром в объёмном отношении 10:1, степень конверсии достигает 17 ... 20% при селективности 80 ... 85%.

**Окислительное дегидрирование олефинов.** Рассмотренный процесс дегидрирования олефинов имеет недостатки: цикличность работы катализатора и реакционного узла, сравнительно низкая степень конверсии и селективность, большой расход энергии. Перспективен процесс окислительного дегидрирования олефинов, когда в реакционную смесь вводят кислород или воздух, связывающий водород в воду:

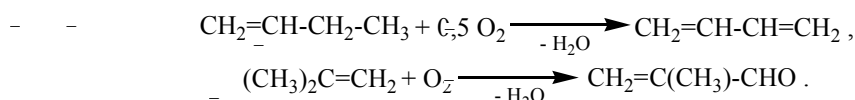


Этим устраняется обратимость реакции дегидрирования и снимаются термодинамические ограничения степени конверсии олефина, процесс из адиабатического переходит в экзотермический.

Катализаторами окислительного дегидрирования олефинов являются оксидные композиции: Vi + Mo, Vi + Mo + P, Vi + W, Fe + Sb и др. Они активны при 400 ... 600°C и работают по окислительно-восстановительному механизму с участием кислорода кристаллической решётки.

В одном из вариантов процесса, чтобы не подвергать олефины действию молекулярного кислорода, дегидрирование олефина окисленным катализатором и окисление восстановленного катализатора воздухом проводят в двух разных реакторах с псевдоожиженным слоем циркулирующего катализатора. В другой системе дегидрирование и окисление совмещены в одном аппарате со стационарным слоем катализатора. Требуется разбавлять олефин водяным паром в объёмном отношении от 1:5 до 30:1, при этом достигается степень конверсии 70 ... 80% при селективности по бутадиену-1,3 90 ... 95% и изопрену ≈85%.

Другой метод – окислительное дегидрирование *n*-бутенов с изобутином, не требующее дорогостоящего разделения. На тех же катализаторах в присутствии воздуха, разбавлением водяным паром дегидрируют *n*-бутены в бутадиен-1,3, изобутилен окисляют в метакролеин:

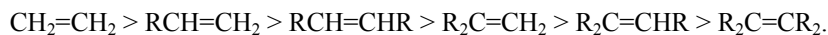


### 1.3. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ

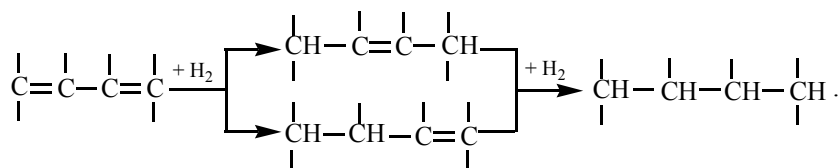
#### 1.3.1. Гидрирование углеводородов

**Гидрирование по С=C-связи.** Для гидрирования олефинов в качестве катализатора могут быть использованы платина, скелетный никелевый катализатор (никель Ренея), никель на носителях, медь, смешанные оксидные катализаторы (медьхромоксидный и цинкхромоксидный) и многие другие гетерогенные контакты. Наиболее типичны для промышленной практики металлический никель и никель, осаждённый на оксиде алюминия, оксиде хрома или других носителях. В их присутствии высокая скорость реакции достигается при 100 ... 200°C и давлении 1 ... 2 МПа. Если исходное сырьё содержит серосодержащие соединения, рекомендуется применять катализаторы, стойкие к отравлению серой (сульфиды никеля, вольфрама и молибдена); на этих катализаторах высокая скорость реакции достигается при 300 ... 320°C и 25 ... 30 МПа.

Гидрирование углеводородов по С=C-связи протекает легко почти с теоретическим выходом. Реакционная способность олефинов зависит от степени замещения атомов углерода, находящихся при двойной связи. Быстрее гидрируется этилен, для его гомологов скорость реакции вследствие экранирующего влияния заместителей падает в ряду:

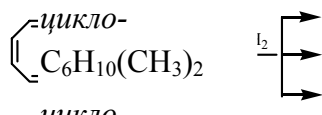


Диеновые углеводороды с прямой цепью гидрируются быстрее олефинов. В зависимости от строения диена водород может присоединяться вначале в 1,4-положение или одновременно в 1,4- и 1,2-положения, причём часто удаётся остановить реакцию на этой стадии. Более глубокое гидрирование приводит к образованию парафинов:

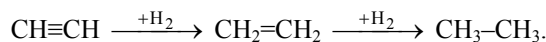


При гидрировании циклоолефинов необходимо соблюдать меры предосторожности, так как могут получить значительное развитие побочные реакции гидрогенолиза по углерод-углеродной связи, которые при гидрировании олефинов с открытой цепью не играют столь существенной роли. В более жёстких условиях происходит раскрытие цикла при действии водорода, особенно у

трёх-четырёхчленных циклических систем. Углеводороды с шестью и более углеродными атомами в цикле в условиях гидрирования могут также изомеризоваться в более стабильные пяти- или шестичленные циклы:



**Гидрирование по C≡C-связи.** Ацетилен и его гомологи гидрируются медленнее олефинов, но промежуточно образующиеся олефины легко вытесняются с поверхности катализатора из-за меньшей способности к сорбции и поэтому могут быть получены в качестве целевых продуктов. Селективное гидрирование до олефинов осуществимо при катализе платиной и палладием на носителях, а также молибдатами кобальта и никеля, железом и др. При большом времени контакта гидрирование идёт до образования парафина:

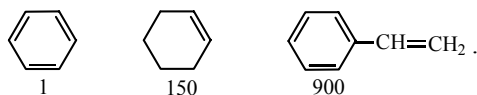


Из гомологов ацетилена легче реагируют с водородом те, которые имеют тройную связь на конце цепи. Соединения с тройной связью в середине цепи гидрируются медленнее, и в этом случае первая и вторая стадия разделены более чётко, чем в случае ацетилена.

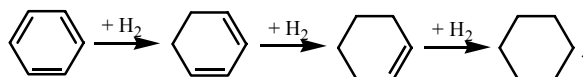
При катализе никелем и особенно медью и при недостатке водорода из ацетилена получают другие продукты, представляющие собой смеси его частично гидрированных полимеров. На медном контакте образуется твёрдое полимерное вещество – купрен. Он применяется в качестве наполнителя при изготовлении различных материалов.

**Гидрирование ароматических углеводородов.** Катализаторами гидрирования ароматических систем могут служить все металлы VIII группы, в промышленности применяют никель на носителях, особенно на Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С таким контактом достаточная скорость процесса достигается при 120 ... 200°C. При этом, в отличие от гидрирования олефинов, необходимо повышенное давление (1 ... 5 МПа) не только для ускорения реакции, но и для увеличения равновесной степени конверсии. Ароматические углеводороды предварительно очищают от соединений серы.

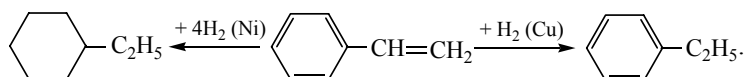
Относительные скорости гидрирования бензола, циклоолефина и двойных связей в боковой цепи арилолефина (условные единицы):



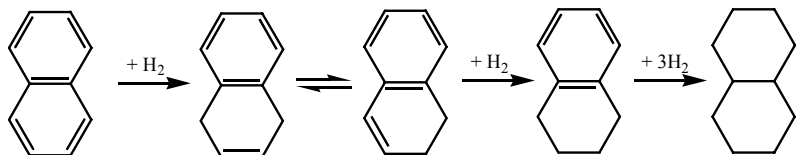
По этой причине, несмотря на последовательно-параллельный тип реакции со ступенчатым насыщением связей, в реакционной массе не обнаруживаются циклические олефины.



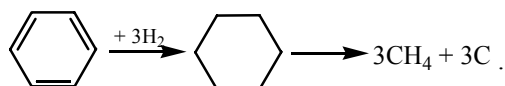
Гомологи бензола гидрируются с меньшей скоростью, чем сам бензол. При наличии в ароматическом углеводороде ненасыщенной боковой цепи она гидрируется в первую очередь. В присутствии медного катализатора, не катализирующего гидрирование ароматических систем, насыщаются только боковые цепи, а на никелевом при избытке водорода происходит полное гидрирование, например стирола:



Ароматические углеводороды с конденсированными ядрами гидрируются ступенчато, с постепенным насыщением связей и колец. Гидрирование нафталина идёт через стадии (с промежуточной изомеризацией α,α'-дигидронафталина в более стабильный α, β-изомер):

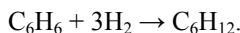


Условия гидрирования ароматических веществ определяют побочными реакциями гидрогенолиза с разрывом боковых цепей и циклов. Из C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> на Ni-катализаторе при 290°C получают CH<sub>4</sub> (71%) и C:



Ещё легче расщепляются боковые цепи, особенно более длинные.

Циклогексан C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (жидкость; t<sub>кип.</sub> = 80,7°C). Метод получения:



Если в бензоле нет примесей, можно проводить гидрирование с Ni-катализатором на носителе при 140 ... 200°C и 1 ... 1,5 МПа. В присутствии примесей серосодержащих соединений пригоден катализатор из оксидов или сульфидов Ni и W, но для осуществления процесса требуются более высокая температура (320 ... 360°C) и давление ( $\approx 30$  МПа).

Гидрированием нафталина на Ni-катализаторе соответственно в газовой и жидкой фазах получают *тетралин* и *декалин* (растворители).

### 1.3.2. Гидрирование кислородсодержащих соединений

Спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты могут содержать ненасыщенные C–C-связи или ароматические системы, способные к гидрированию. В одних случаях необходимо гидрировать только их, а в других – требуется восстановить кислородсодержащие группы.

**Гидрирование алифатических альдегидов и кетонов.** Насыщенные альдегиды и кетоны гидрируются по карбонильной группе с образованием первичных или вторичных спиртов:

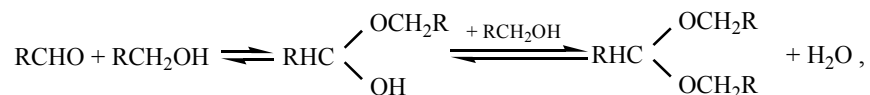


Катализаторы процессов: Ni на носителях, Cu и Cu/Cr-оксидные контакты. Если исходные вещества содержат серосодержащие соединения, берут смешанные катализаторы – оксиды и сульфиды Ni, Co, W.

Альдегидная группа гидрируется легче кетонной. Восстановление альдегидов часто можно провести в мягких условиях при 50 ... 150°C (на никелевых и медьхромовых катализаторах) или при 200 ... 250°C (с сульфидами металлов); гидрирование кетонов требует более жестких условий: соответственно 150 ... 250 и 300 ... 350°C. Для ускорения реакции и повышения равновесной степени конверсии процесс ведут под давлением: при 1 ... 2 МПа с никелевым контактом, при 5 ... 20 МПа с медьхромовыми катализаторами и до 30 МПа с сульфидами металлов.

Гидрирование насыщенных альдегидов имеет практическое значение для производства тех первичных спиртов, которые не могут быть получены более экономичными методами. Это относится к *n*-пропанолу, *n*-изобутанолу и некоторым высшим первичным спиртам, когда гидрирование является завершающей стадией превращения в спирты альдегидов, получаемых оксосинтезом из олефинов, CO и H<sub>2</sub>.

Гидрирование альдегидов даёт спирты, они – полуацетали и ацетали

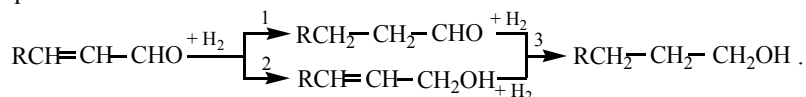


которые восстанавливаются в спирты с большим трудом, чем сами альдегиды. Поэтому при использовании малоактивных катализаторов или при низкой температуре ацетали могут оказаться побочными продуктами. Иначе они идируются и нацело превращаются в спирты. Другая побочная реакция – альдольная конденсация и образование гликолей:



Её подавляют, выбирая умеренную температуру и разбавляя альдегид, например, образующимся спиртом. Снижение концентрации альдегида резко уменьшает скорость альдольной конденсации.

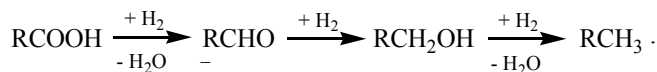
При гидрировании *ненасыщенных альдегидов и кетонов* реакция может протекать в трёх разных направлениях: 1) селективное гидрирование ненасыщенной углерод-углеродной связи с сохранением карбонильной группы; 2) восстановление карбонильной группы с сохранением ненасыщенной связи; 3) гидрирование всех функциональных групп и получение насыщенного спирта:



Селективное гидрирование C=C-связи с сохранением карбонильной группы идёт легко для кетонов, функциональная группа которых менее реакционноспособна, чем в альдегидах. Катализаторы – Pt, Ni, Cu и другие металлические, но не оксидные контакты. Условия процесса существенно не отличаются от применяемых при гидрировании олефинов, но учитывают побочное восстановление кетонной группы.

Восстановление ненасыщенных альдегидов и кетонов в спирты с сохранением C=C-связи происходит на оксидных катализаторах, способных к селективному восстановлению кислородсодержащих соединений. Подбирают мягкие условия для избегания побочных процессов перераспределения водорода с образованием насыщенных спиртов.

**Гидрирование алифатических карбоновых кислот и сложных эфиров.** Восстановление карбоксовой группы протекает последовательно через стадии образования альдегидов, спиртов и углеводов:

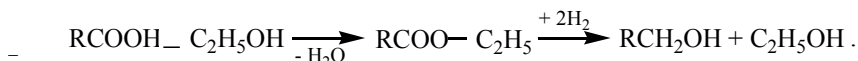


Процесс удаётся остановить только в стадии образования спиртов.

Получение альдегидов из кислот осуществляют через хлорангидриды кислот, восстанавливаемые водородом на Pt- или Pd-катализаторе:

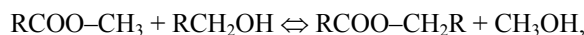


Продуктами восстановления карбоновых кислот являются первичные спирты. Кислоты реагируют труднее их сложных эфиров, поэтому для получения спиртов часто гидрируют эфиры. В результате образуются спирты с тем же числом атомов углерода, что в исходной кислоте, а спирт, служивший для синтеза сложного эфира, регенерируется:



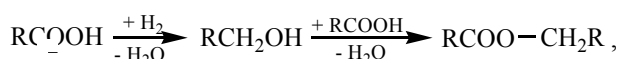
Практическое значение получили медь- и цинкхромоксидные ( $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), и медьцинкхромоксидные ( $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) катализаторы. Реакцию ведут при 250 ... 350°C и 25 ... 35 МПа, необходимым для увеличения скорости и равновесной степени конверсии.

В процессе восстановления сложных эфиров происходит их алкоголиз образующимся спиртом:



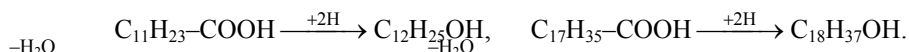
если гидрирование прошло не до конца, образующиеся сложные эфиры являются побочными продуктами. Обычно побочными продуктами являются углеводороды, получаемые за счёт глубокого восстановления.

При гидрировании карбоновых кислот спирты дают эфиры:

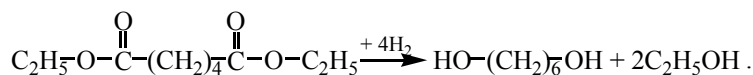


гидрирование которых протекает легче. Это позволяет добавлять лишь небольшое количество сложного эфира (или спирта) или даже гидрировать непосредственно карбоновые кислоты. В практическом отношении такой процесс имеет большие преимущества, так как устраняется специальная стадия получения сложных эфиров и регенерации спирта.

В случае гидрирования эфиров насыщенных одноосновных кислот получают соответствующие спирты с выходом 90 ... 95%. Этим путём получают в промышленности высшие первичные спирты с прямой углеродной цепью, например *лауриловый спирт* – из эфира лауриновой кислоты или *октадециловый спирт* – из эфира стеариновой кислоты:

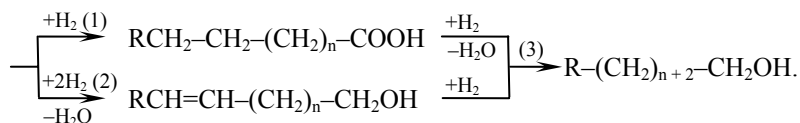


Эфиры насыщенных двухосновных кислот при гидрировании в тех же условиях образуют гликоли. Процесс идёт легко только для кислот, имеющих не менее двух метиленовых групп. Этот метод используется для производства *гександиола-1,6* из эфира адипиновой кислоты:



Гександиол-1,6 применяется для получения полиэфиров.

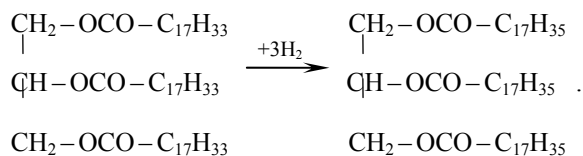
*Ненасыщенные карбоновые кислоты и их эфиры* можно гидрировать в трёх направлениях: 1) по этиленовой связи с сохранением карбоксильной группы (получение насыщенных кислот); 2) по карбоксильной группе с сохранением двойной связи (получение ненасыщенных спиртов); 3) по обеим функциональным группам с образованием насыщенных спиртов:



Восстановление карбоксильной группы с сохранением двойных связей осуществляют таким же образом, как для насыщенных кислот, – гидрируют кислоты или их эфиры в присутствии селективных контактов. Лучшим катализатором является цинкхромоксидный  $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Значительно большее практическое значение имеет гидрирование ненасыщенных жирных кислот и их сложных эфиров по двойным связям с получением насыщенных кислот. Лучшим катализатором для этой цели является восстановленный Ni, применяемый в мелкодиспергированном состоянии или на носителе, активный при 125 ... 200°C. Сложные эфиры реагируют быстрее ненасыщенных кислот, причём скорость реакции падает с удлинением и разветвлением цепи. При этом двойная связь в кислотах менее реакционноспособна, чем в олефинах, что указывает на дезактивирующее действие карбоксильной группы.

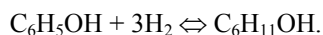
Важное промышленное значение данного процесса связано с превращением малоценных ненасыщенных жиров и масел, жидких при обычной температуре, в твёрдые насыщенные жиры. Поэтому процесс называют отверждением жиров или их гидрогенизацией. Жидкие масла и жиры (хлопковое, кукурузное, соевое, льняное, рыбий жир и др.) состоят из глицеридов ненасыщенных кислот. При их гидрировании на Ni-катализаторе двойные связи насыщаются и образуется твёрдый жир:



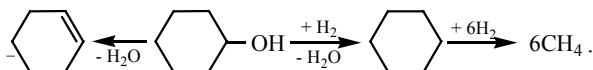
**Гидрирование ароматических кислородсодержащих соединений.** Гидрирование фенолов, ароматических альдегидов, кетонов и карбоновых кислот может протекать в двух основных направлениях: 1) с насыщением ароматической системы и получением производных циклогексана; 2) с восстановлением кислородной группы.

Эти реакции имеют ряд особенностей по сравнению с гидрированием алифатических соединений.

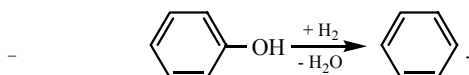
Фенол при гидрировании на никелевом катализаторе (130 ... 150°C и 0,5 ... 2 МПа) даёт *циклогексанол* C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH (жидкость;  $t_{\text{кип.}} = 160^\circ\text{C}$ ):



При получении циклогексанола из фенола одним из побочных продуктов является циклогексанон, выход которого повышается с ростом температуры и снижением давления. Другими побочными продуктами гидрирования фенола являются циклогексен, циклогексан, метан:

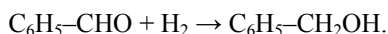


Гомологи фенола и многоатомные фенолы способны к гидрированию ароматического ядра примерно в таких же условиях. Кроме того, фенолы можно селективно гидрировать в углеводороды с сохранением системы ароматических связей:



Последняя реакция протекает значительно труднее, чем гидрирование ароматических связей.

Гидрирование ароматических альдегидов можно ограничить образованием спирта, так как по способности к восстановлению альдегид и спирт различаются достаточно сильно:



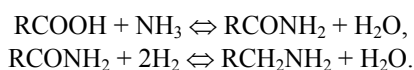
Ароматические карбоновые кислоты можно гидрировать: 1) с восстановлением карбоксильной группы; 2) с насыщением ароматической системы:



Первая реакция аналогична восстановлению алифатических кислот и их сложных эфиров и протекает с теми же катализаторами. Гидрирование с насыщением ароматической системы подобно гидрированию соответствующих углеводородов (на Ni-катализаторе при 160 ... 200°C и под давлением водорода). Ароматическое ядро карбоновых кислот гидрируется значительно труднее, чем в бензоле или феноле.

### 1.3.3. Гидрирование азотсодержащих соединений

**Гидроаммонолиз карбоновых кислот и карбонильных соединений.** Гидроаммонолиз карбоновых кислот основан на двух реакциях – образования амидов кислот при действии аммиака и гидрирования амидов в амины:

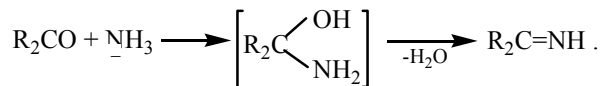


Восстановление амидов в амины происходит в присутствии Ni (при 250°C и 1 ... 2 МПа), сульфидов Ni, W и Mo (при 300 ... 330°C и ≈20 МПа) и др. На практике нет необходимости в выделении амидов. В результате получается первичный амин с тем же числом углеродных атомов, какое имела карбоновая кислота. По мере образования амин может реагировать с карбоновой кислотой, а получаемый замещённый амид восстанавливается водородом во вторичный амин:

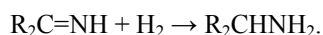


Если целевым продуктом является первичный амин, эту реакцию подавляет большой избыток аммиака – примерно десятикратный по отношению к теоретически необходимому количеству. Избыточный аммиак регенерируется из реакционной смеси и циркулирует в системе.

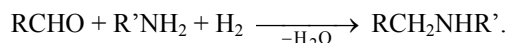
*Гидроаммонолиз альдегидов и кетонов* основан на реакциях – конденсации карбонильных соединений с аммиаком и гидрирования образовавшихся продуктов. Первая реакция даёт альдимины (кетимины):



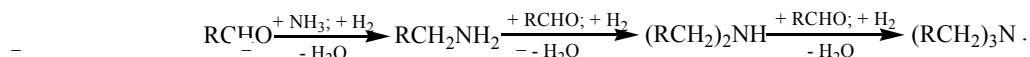
Их гидрирование приводит к образованию аминов с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном карбонильном соединении:



При совместном осуществлении обеих реакций из альдегидов образуются амины, в которых аминогруппа находится при первичном атоме углерода, а из кетонов получают амины с аминогруппой у вторичного атома углерода. Если вместо аммиака брать первичные или вторичные амины, то получают вторичные или третичные амины:



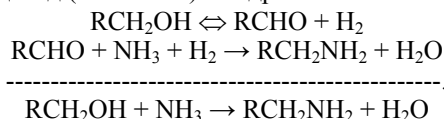
При взаимодействии карбонильных соединений с аммиаком и водородом образовавшийся вначале первичный амин по мере накопления в реакционной массе начинает принимать участие в процессе гидроаммонолиза. В результате протекания последовательно-параллельных реакций образуется смесь первичных, вторичных и третичных аминов:



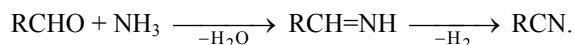
Для достижения хорошего выхода первичного амина применяют примерно 10-кратный избыток аммиака, циркулирующего в системе.

Реакцию гидроаммонолиза проводят с катализаторами: Ni (80 ... 150°C и 0,2 ... 2 МПа), смесь сульфидов Ni и W (300 ... 320°C и ≈20 МПа).

Реакция гидроаммонолиза имеет значение для *синтеза аминов из спиртов*. Проводят с катализаторами кислотного типа ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , алюмосиликаты и др.) и дегидрирующими катализаторами (Ni, Cu, Co), в присутствии которых реакция протекает через стадию дегидрирования спирта в альдегид (или кетон) с гидроаммонолизом в амин:



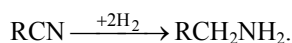
Если вести процесс без добавления водорода, значительная часть промежуточно образующегося альдимины в результате дегидрирования превращается в нитрил:



Поэтому процесс проводят со смесью паров спирта, аммиака и водорода. В зависимости от мольного соотношения спирта и аммиака получают смеси разного состава, причём данный процесс более выгоден для образования первичного амина, чем алкилирование аммиака спиртами. Синтез аминов из спиртов и аммиака в присутствии водорода на катализаторах дегидрогидрирующего типа проводят в газовой фазе при 200 ... 250°C и 1 ... 2 МПа.

*Гидрирование нитрилов* – удобный путь синтеза аминов.

Различные нитрилы и синильная кислота присоединяют водород в присутствии гидрирующих катализаторов (Ni, Co, Cu) под давлением:

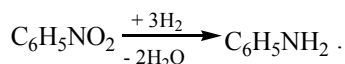


Побочно образуются вторичные и третичные амины, и вторичный амин может стать преобладающим продуктом. В присутствии избыточного аммиака получается первичный амин с выходом 80 ... 90%.

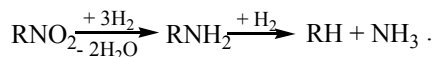
Из продуктов гидрирования нитрилов практическое значение имеет *гексаметилендиамин*  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$  (твёрдое вещество;  $t_{\text{пл.}} = 42^\circ\text{C}$ ). Получают гидрированием адиподинитрила, применяют как исходное вещество в производстве синтетического волокна анид (наилон).

Для гидрирования адиподинитрила пригодны кобальтмедный катализатор при 125°C и 20 ... 30 МПа, кобальт на силикагеле и др. Хорошие результаты даёт скелетный никелевый или кобальтовый катализатор при 80 ... 100°C и 5 ... 8 МПа. Реакция протекает в жидкой фазе в избытке аммиака; выход гексаметилендиамина составляет 80 ... 90%.

**Гидрирование нитросоединений.** Восстановление нитросоединений в амины, открытое Н.Н. Зининым в 1842 г., было первым процессом этого типа, осуществлённым в промышленности:



При каталитическом гидрировании любых нитросоединений до аминов следует иметь в виду, что в более жёстких условиях возможно расщепление С–N-связи с выделением NH<sub>3</sub>:



Гидрирование алифатических нитросоединений до аминов чаще всего осуществляют с Ni-катализатором при 150 ... 200°C и 1 ... 5 МПа.

Восстановление ароматических нитросоединений до аминов может сопровождаться гидрированием ароматического ядра, что особенно характерно при катализе Pt, Pd и Ni. Поэтому для восстановления таких нитросоединений используют медь (при 200 ... 300°C и 0,15 ... 0,2 МПа). Если в исходных веществах присутствуют каталитические яды, гидрирование ведут с сульфидами Ni и Mo при 300 ... 350°C и 20 ... 30 МПа.

*Анилин* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> вырабатывают каталитическим гидрированием нитробензола с медным катализатором в газовой фазе.

*Ароматические ди- и полиамины* имеют большое значение для получения полимерных материалов. *м*-Фенилендиамин, производимый гидрированием *м*-динитробензола, применяют для синтеза полиамидов путём поликонденсации с ароматическими дикарбоновыми кислотами. Толуилендиамин, образующийся при гидрировании 2,4-динитротолуола, является промежуточным продуктом в синтезе толуиленидиизоцианата, используемого в качестве основного мономера в производстве полиуретанов и полиэфируретанов.

### 1.3.4. Технология жидкофазного гидрирования

Жидкофазное гидрирование проводят путём барботирования водорода через жидкую реакционную массу. Этим способом всегда гидрируют высококипящие вещества (жиры, высшие карбоновые кислоты и их эфиры, динитрилы, динитросоединения), поскольку для их перевода в состояние насыщенного пара потребовались бы чрезмерный избыток водорода и излишние экономические затраты. При высоком давлении в жидкой фазе можно гидрировать и более летучие вещества.

Процессы жидкофазного гидрирования классифицируют по нескольким основным признакам. По составу жидкой фазы их можно разделить на следующие группы.

1. Гидрирование в среде гидрируемого соединения без посторонних добавок. В этом случае жидкая реакционная масса состоит из исходного органического вещества, в котором постепенно накапливаются образующиеся продукты. Такой способ применяется наиболее часто.

2. Гидрирование в растворе веществ, инертных в условиях реакции. Этот способ используется при восстановлении соединений, твёрдых при рабочей температуре или склонных (при высокой их концентрации) к повышенному образованию побочных продуктов. Так, альдегиды гидрируют в виде их растворов в соответствующих спиртах, чтобы избежать развития процессов альдольной конденсации.

3. Гидрирование в эмульсиях, например восстановление ароматических динитросоединений в водной эмульсии. При этом улучшаются условия отвода реакционного тепла, облегчается выделение растворимого в воде диамина, предотвращается разложение термически нестабильных динитросоединений.

В зависимости от того, в какой форме применяется катализатор, жидкофазные процессы гидрирования можно разделить на три группы.

1. С тонкодиспергированным катализатором, нередко получаемым непосредственно в массе гидрируемого вещества. Такой катализатор очень активен, но его трудно отделять от гидрогенизата при последующей переработке.

2. С суспендированным в реакционной массе катализатором, измельчённым до определённого размера. Он легче отделяется от гидрогенизата при последующем фильтровании, но постепенно истирается при работе, что ведёт к износу стенок аппаратов и трубопроводов.

3. С неподвижным (стационарным) катализатором, используемым в виде гранул разной формы, достаточно крупных, чтобы их не уносили потоки жидкости и газа. Этот вариант наиболее удачен, так как исключается стадия последующего фильтрования гидрогенизата.

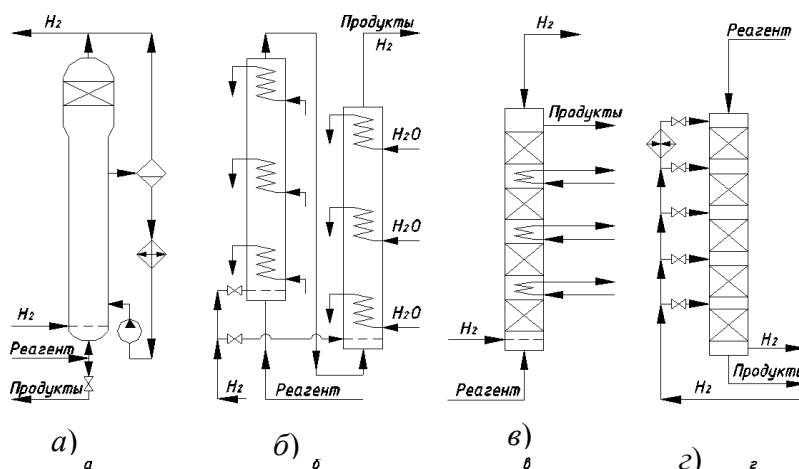
Данные процессы проводят периодически или непрерывно.

**Типы реакционных устройств.** Реакционная масса в процессах жидкофазного гидрирования является трёхфазной (жидкий реагент, твёрдый катализатор и газообразный водород). Реакция протекает на поверхности катализатора, её скорость при прочих равных условиях зависит от концентрации водорода в жидкости, зависящей от давления, скорости растворения водорода в реакционной массе и скорости его диффузии к поверхности катализатора. Повышению скорости благоприятствуют высокое давление водорода и перемешивание реакционной массы, что характерно для процессов жидкофазного гидрирования.

Оформление реакционного узла для жидкофазного гидрирования сильно зависит от степени экзотермичности реакции и способа отвода тепла. Только в редких случаях выделение тепла настолько мало, что реакцию можно осуществить без охлаждения (гидрирование карбоновых кислот и их эфиров). В случае гидрирования летучих веществ (превращение бензола в циклогексан) иногда отводят тепло за счёт испарения компонентов смеси, которые конденсируют и возвращают в реактор. Наиболее часто для процессов с диспергированным и суспендированным катализатором осуществляют принудительное

охлаждение при помощи внутренних или выносных холодильников; в этом случае тепло реакции может использоваться для получения пара. Теплоотвод затруднён для процессов со стационарным катализатором; тогда чаще всего ведут ступенчатое охлаждение смеси. Реакционный узел периодического действия для работы с суспендированным катализатором показан на рис. 1.7, а. Реакционная колонна, рассчитанная на соответствующее давление, примерно на 3/4 заполнена жидкой реакционной массой, через которую барботирует водород, подаваемый снизу через распределительное устройство. Верхняя часть колонны расширена и играет роль брызгоуловителя (там имеются полки или слой насадки из колец Рашига). Отвод реакционного тепла осуществляют путём принудительной циркуляции жидкости через выносной холодильник. Водород подают в колонну в значительном избытке, чтобы турбулизовать движение жидкости и поддержать катализатор в суспендированном состоянии. Непрореагировавший водород выходит из колонны сверху и обычно захватывает с собой пары реагентов и воды, выделяющейся при гидрировании. Его охлаждают, отделяют от конденсата и возвращают циркуляционным компрессором в колонну гидрирования. По окончании операции заполняют реактор новой порцией реагента с катализатором, нагревают жидкость паром до требуемой температуры и начинают циркуляцию водорода. Завершение процесса определяют по данным анализа реакционной массы. Рассмотренный реактор не пригоден для непрерывного процесса, поскольку он работает в режиме идеального смешения. При непрерывном подводе исходного вещества и отводе образующегося продукта производительность аппарата и полнота завершения реакции будут неудовлетворительными.

Поэтому для непрерывного процесса с суспендированным катализатором берут каскад из двух или более последовательных колонн (рис. 1.7, б). В схеме исходный реагент подают только в первую колонну, и жидкость перетекает из одного аппарата в другой. Для избежания излишнего перемешивания реакционной массы применяют внутреннее охлаждение и прамоток жидкости и газа, подаваемых в нижнюю часть колонн и выводимых сверху. В последнем случае на установке генерируется пар, используемый для производственных нужд.



**Рис. 1.7. Реакционные узлы для жидкофазного гидрирования:**

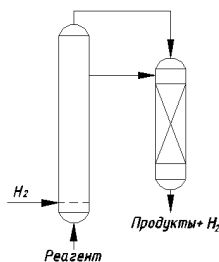
а – колонна периодического действия с выносным охлаждением для процесса с суспендированным катализатором; б – каскад колонн непрерывного действия с внутренним охлаждением для процесса с суспендированным катализатором;

в – колонна непрерывного действия с внутренним охлаждением для процесса со стационарным катализатором; г – колонна непрерывного действия с охлаждением холодным водородом для процесса со стационарным катализатором

При работе со стационарным слоем катализатора в редких случаях слабозкотермических реакций используют адиабатические аппараты с одним сплошным слоем катализатора. Чаще катализатор укладывают в специальные корзины с перфорированным дном; в пространстве между корзинами находятся охлаждающие змеевики (рис. 1.7, в) или вводится холодный водород (рис. 1.7, г), аккумулирующий реакционное тепло. В этих случаях каждый слой катализатора работает в адиабатическом режиме, и реагенты, проходя через слой, разогреваются, после чего перед следующим слоем катализатора происходит охлаждение смеси. Направление потоков жидкости и водорода может быть трёх вариантов: противоток жидкости с верха колонны и газа с низа; прамоток жидкости и газа снизу вверх; прамоток сверху вниз. Во втором случае, изображённом на рис. 1.7, в, реактор работает с затоплением слоя катализатора, что ведёт к значительному увеличению его гидравлического сопротивления. Если оба реагента подают с верха орошается жидкостью (рис. 1.7, г) и небольшим.

Для жидкофазного гидрирования применяют суспендированным и стационарным протекает в первом реакторе, в котором тепло во втором реакторе происходит небольшая доля. Благодаря комбинированию аппаратов, близких смешения и идеального вытеснения, достигаются превращения сырья.

В ряде случаев можно выполнять колонны проводится при высоком давлении, агрессивными веществами, требуются



**Рис. 1.8. Система из двух реакторов с суспендированным и стационарным катализаторами для жидкофазного гидрирования**

комбинирование двух реакторов с катализатором (рис. 1.8). В основном реакция отводят одним из описанных выше методов. Во превращений, причём охлаждения не требуется. соответственно к моделям идеального высокие производительность и степень

гидрирования из обычной стали. Если процесс способствующем водородной коррозии, или с специальные стали или облицовка стального



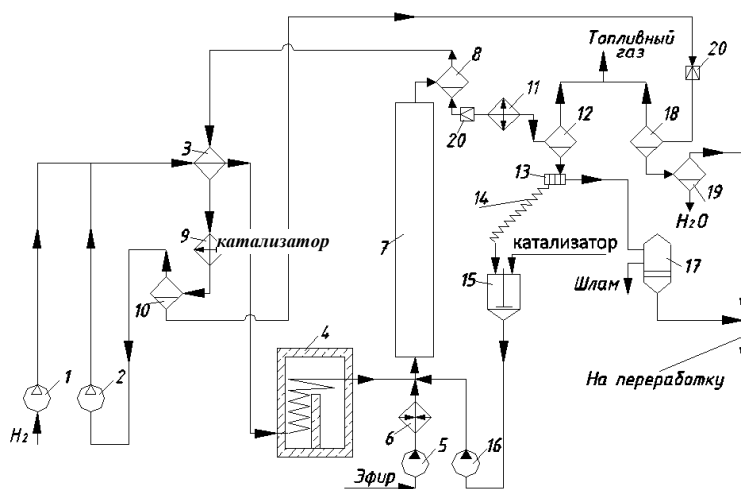
корпуса легированной сталью и другими коррозионно-стойкими металлами.

**Технологическая схема жидкофазного гидрирования.** Технологические схемы большинства процессов жидкофазного гидрирования имеют много общего, что обусловлено применением высокого давления, избытка рециркулирующего водорода и гетерогенного катализатора. Схемы различаются типом катализатора, а также способом разделения продуктов, зависящим от их физических свойств.

В качестве типичного примера оформления жидкофазного гидрирования с суспендированным катализатором рассмотрим принципиальную технологическую схему производства высших жирных спиртов  $C_{10}-C_{18}$  из метиловых или других эфиров синтетических жирных кислот, полученных окислением парафина (рис. 1.9). Реакция осуществляется при  $\approx 30$  МПа и  $300^\circ\text{C}$  на медьхромоксидном катализаторе, содержащем оксид бария (катализатор Адкинса). Небольшой тепловой эффект процесса обуславливает применение адиабатических реакторов с предварительным подогревом реагентов до нужной температуры.

Свежий и рециркулирующий водород сжимают компрессорами 1 и 2 до 30 МПа, смешивают и подогревают в теплообменнике 3 (горячими реакционными газами) и в трубчатой печи 4 (топочными газами). Эфир подают на реакцию насосом 5 через паровой подогреватель 6, а катализатор (в виде суспензии в высших спиртах) – насосом 16. Перед реактором 7 все компоненты смешивают; за счёт тепла водорода смесь нагревается до необходимой температуры ( $300^\circ\text{C}$ ).

Продукты реакции состоят из высшего спирта, метанола, небольших количеств непревращённого эфира и побочных продуктов – углеводородов и воды. Вместе с катализатором и избыточным водородом эта смесь выходит с верха реактора 7 и разделяется в горячем сепараторе 8 на жидкую и газовую фазы. Газовая фаза отдаёт своё тепло водороду в теплообменнике 3 и дополнительно охлаждается водой в холодильнике 9; образовавшийся конденсат отделяют от водорода в сепараторе 10 высокого давления. Водород возвращают на гидрирование.



**Рис. 1.9. Схема гидрирования эфиров высших кислот в спирты  $C_{10}-C_{18}$ :**  
1, 2 – компрессоры; 3 – теплообменник; 4 – трубчатая печь; 5, 16 – насосы;  
6 – паровой подогреватель; 7 – реактор; 8, 10, 12, 18, 19 – сепараторы;  
9, 11 – холодильники; 13 – центрифуга; 14 – шнек; 15 – смеситель;  
17 – фильтр-пресс; 20 – дроссельный клапан

Жидкую фазу из сепаратора 8 дросселируют до давления, близкого к атмосферному, охлаждают водой в холодильнике 11 и отделяют от выделившегося при дросселировании газа в сепараторе 12 низкого давления. Жидкость поступает на центрифугу 13, где оседают более крупные частицы катализатора, захватывающие с собой примерно трёхкратное количество спиртов. Этот шлам шнеком 14 транспортируют в смеситель 15, куда добавляют свежий катализатор. Полученную смесь подают в реактор 7 насосом 16. Таким путём  $\approx 85\%$  катализатора циркулирует и возвращается в процесс. Остальное его количество находится в измельчённом виде (в результате истирания зёрен) и выходит из центрифуги 13 вместе с главной массой продуктов, отфильтровываясь от них на фильтр-прессе 17. Этот катализаторный шлам выбрасывают.

Жидкую фазу из сепаратора 10 дросселируют и отделяют от газа в сепараторе 18 низкого давления. Газ объединяют с газом из сепаратора 12 и используют в качестве топливного газа. Жидкость из сепаратора 18 отделяют от небольшого количества воды в сепараторе 19, объединяют со смесью продуктов после фильтр-пресса 17 и направляют на дальнейшую переработку – отгонку метанола, омыление непревращённых сложных эфиров щёлочью при  $90^\circ\text{C}$ , отгонку высших спиртов в вакууме от тяжёлого остатка (мыла). Метанол возвращают на синтез сложного эфира.

### 1.3.5. Технология газофазного гидрирования

Гидрирование в газовой фазе осуществляют, пропуская смесь водорода с парами органического вещества через гетерогенный контакт. Процесс применяют для веществ, летучесть которых при температуре реакции достаточна для создания необходимого парциального давления их в парогазовой смеси. При большом избытке водорода, высокой температуре или снижении общего давления этим путём можно гидрировать и менее летучие вещества. Процесс используют для гидрирования бензола, фенола, нитробензола, алифатических альдегидов и кетонов.

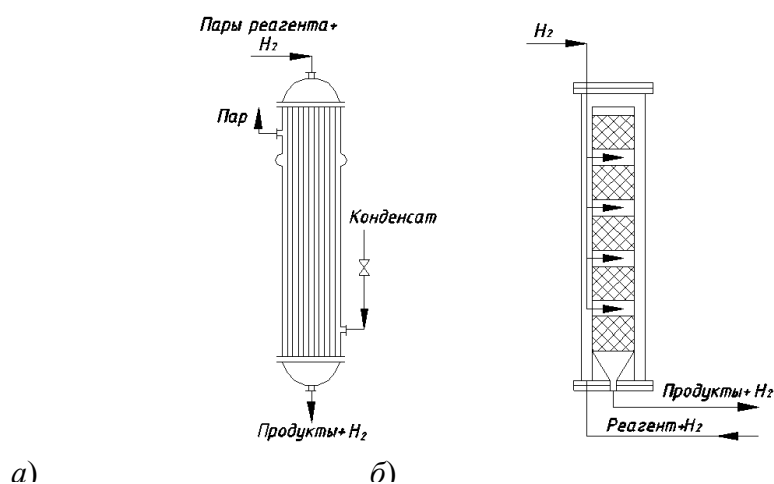
Большинство реакций газофазного гидрирования проводится со стационарным катализатором в виде шариков, таблеток размером 3 ... 5 мм. В редких случаях применяют мелкодиспергированный контакт – для процесса с псевдооживленным катализатором.

**Типы реакционных устройств.** Из-за низких коэффициентов теплоотдачи от газа к стенке проблема теплоотвода при газофазном гидрировании сложнее, чем при жидкофазном. Она усложняется при неподвижном слое катализатора, зёрна которого препятствуют диффузии реагентов и их охлаждению. В зависимости от степени экзотермичности реакции отвод тепла достигается тремя способами, которые определяют конструктивные особенности реакторов гидрирования.

В трубчатых аппаратах, применяемых для проведения сильно экзотермических процессов гидрирования (восстановление нитросоединений, гидрирование ароматических соединений), катализатор помещают в трубах диаметром 25 ... 50 мм (рис. 1.10, а). Парогазовую смесь водорода с органическим реагентом подают сверху, и реакция протекает в трубах на зёрнах контакта. Выделяющееся тепло снимается хладагентом, циркулирующим в межтрубном пространстве. В качестве хладагента особенно подходит кипящий водный конденсат.

Для менее экзотермических реакций применяют аппараты со сплошным слоем катализатора, помещённого на дырчатых полках или в специальных корзинах в несколько слоёв. В пространстве между слоями имеются холодильники (по типу аппарата, изображённого на рис. 1.7, в, с верхней подачей парогазовой смеси). Используют несколько адиабатических реакторов со сплошным слоем катализатора с промежуточным охлаждением реакционной массы. Для менее экзотермических реакций (гидрирование насыщенных альдегидов) ограничиваются подачей между слоями катализатора холодного водорода, который берёт избыточное тепло (по типу аппарата, изображённого на рис. 1.7, з). При газофазном гидрировании карбоновых кислот или их эфиров в спирты можно обойтись без охлаждения реакционной смеси.

Для работы при высоком давлении используют аппараты, подобные применяемым при синтезе аммиака. Катализатор размещают слоями в катализаторной коробке (рис. 1.10, б), которую монтируют вне реактора. В кольцевое пространство между корпусом реактора и катализаторной коробкой подают холодный водород или реакционную смесь для частичного отвода тепла и предохранения корпуса от действия высоких температур. В несколько мест по высоте коробки вводят холодный водород, все трубы в реакторе выведены через крышку и днище.



**Рис. 1.10. Реакционные аппараты для газофазного гидрирования:**

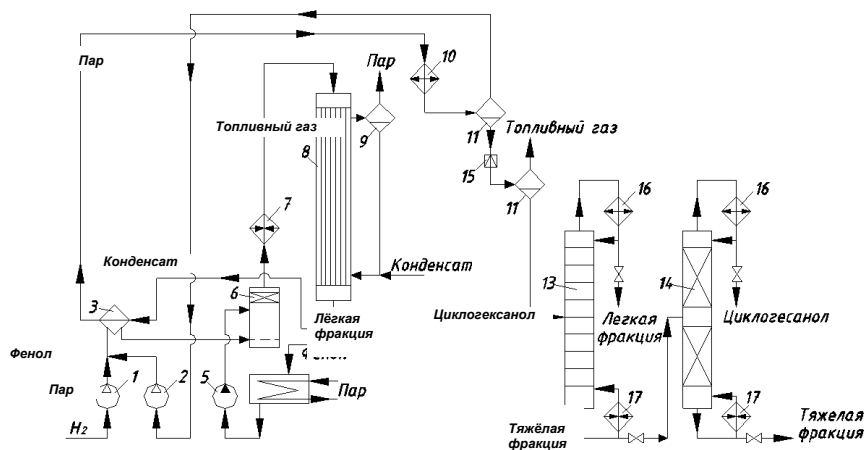
а – трубчатый реактор; б – колонна с несколькими слоями гетерогенного катализатора и охлаждением холодным водородом

При проходе парогазовой смеси через сплошной слой катализатора температура несколько повышается, поэтому высоту слоя нужно подбирать так, чтобы не происходило чрезмерного перегрева. Важным методом регулирования температуры при газофазном гидрировании является применение большого избытка водорода по сравнению с теоретически необходимым. Он составляет в разных процессах от 5:1 до (20 ... 30):1. Избыточный водород аккумулирует выделяющееся тепло, предотвращая чрезмерный перегрев реакционной массы.

**Технологическая схема газофазного гидрирования.** Технологические схемы газофазного гидрирования включают систему компримирования и рециркуляции водорода, насыщения парами органического реагента, предварительного подогрева смеси, конденсации, ступенчатого отделения целевого вещества от водорода и летучих продуктов.

Схема получения циклогексанола гидрированием фенола изображена на рис. 1.11. Гидрирование идёт в трубчатом реакторе с Ni-катализатором на носителе ( $Al_2O_3$ ;  $Cr_2O_3$ ) при 140 ... 150°C и 1 ... 2 МПа. Побочные продукты: циклогексан, циклогексен и метан.

Свежий очищенный водород сжимают компрессором 1 до 1 ... 2 МПа. Рециркулирующий водород дожимают до рабочего давления циркуляционным компрессором 2. После свежий и рециркулирующий водород смешивают, подогревают в теплообменнике 3 реакционной смесью, выходящей из реактора, и через барботер подают в испаритель-сатуратор 6.



**Рис. 1.11. Технологическая схема гидрирования фенола:**

- 1, 2 – компрессоры; 3 – теплообменник; 4 – ёмкость; 5 – насос;  
 6 – испаритель-сатуратор; 7 – паровой подогреватель; 8 – реактор;  
 9 – паросборник; 10 – холодильник; 11, 12 – сепараторы;  
 13, 14 – ректификационные колонны; 15 – дроссельный вентиль;  
 16 – дефлегматор; 17 – кипятильник

Фенол из ёмкости 4 насосом 5 высокого давления тоже подают в испаритель-сатуратор 6. Для избежания кристаллизации фенола ёмкость 4 и трубопроводы для фенола обогревают паром.

Уровень фенола в аппарате 6 и температуру в нём (120 ... 125°C) регулируют автоматически, чтобы состав парогазовой смеси был постоянным и соответствовал оптимальному избытку водорода ( $\approx 10$ -кратному). В верхней части испарителя имеется насадка из фарфоровых колец Рашига, служащая каплеотбойником. Парогазовая смесь из испарителя-сатуратора проходит подогреватель 7 и поступает в трубы реактора 8. Выделяющееся тепло отводят кипящим водным конденсатом; пар давлением 0,3 МПа. Степень конверсии фенола 85 ... 99%.

Горячие реакционные газы из реактора 8 направляют в теплообменник 3, где их тепло используют для подогрева водорода. Затем газы дополнительно охлаждают водой в холодильнике 10, а образовавшийся конденсат отделяют от водорода в сепараторе 11 высокого давления. Водород циркуляционным компрессором 2 возвращают на гидрирование. Конденсат из сепаратора 11 дросселируют до атмосферного давления и в сепараторе 12 низкого давления отделяют от газа (водород + метан), направляемого в линию топливного газа.

Циклогексанол-сырец, содержащий непревращённый фенол, а также немного циклогексанона, циклогексана, циклогексена и воды, идёт на ректификацию в колонны 13 и 14. При вакуум-ректификации вначале отгоняют три последних вещества, образующие азеотропную смесь. Затем циклогексанол с циклогексаноном отделяют от вышекипящих примесей и фенола, который возвращают на гидрирование. Примесь циклогексанона в готовом продукте не имеет существенного значения, так как при дальнейшей переработке в капролактамы или адипиновую кислоту циклогексанон даёт те же продукты, что и циклогексанол. Выход целевого вещества выше 96% при селективности 98%.

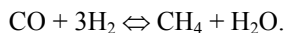
При других процессах газофазного гидрирования в технологической схеме вводят следующие отличия. Испаритель-сатуратор 6 монтируют совместно с реактором, при работе с более летучими веществами испаритель отсутствует. В последнем случае водород и жидкость, подлежащую гидрированию, смешивают перед подогревателем 7. Если процесс идёт в реакторе с несколькими слоями катализатора, подогревают только часть водорода, а остальной подают в пространство между слоями контакта холодным. При гидрировании некоторых веществ одним из продуктов является вода. Чтобы её отделить от органического слоя, дополняют схему сепаратором после аппарата 12.

## 2. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА

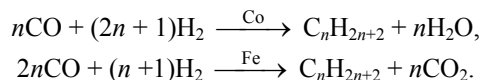
### 2.1. СИНТЕЗЫ ИЗ ОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

#### 2.1.1. Синтез углеводородов из CO и H<sub>2</sub>

Одной из реакций CO и H<sub>2</sub> является образование метана при катализе металлическим никелем при 200 ... 250°C под давлением:



Фишер Э. и Тропш Г. обнаружили, что из смеси CO и H<sub>2</sub> при добавлении к металлическим катализаторам щелочей при давлении 10 ... 15 МПа образуется смесь кислородсодержащих соединений, а при понижении давления до 3 МПа получают главным образом углеводороды. С Co реакция идёт с выделением воды, а с Fe – с образованием CO<sub>2</sub>:



Синтез углеводородов по методу Фишера и Тропша *при умеренных условиях* необратим и сопровождается выделением очень большого количества тепла (165 ... 205 кДж на каждую группу CH<sub>2</sub> в полученном углеводороде). Лучшим катализатором является железо, промотированное 0,5% K<sub>2</sub>O, эффективно работающее при 220 ... 320°C и 1,5 ... 2,5 МПа. Имеются два варианта процесса: со стационарным и с псевдооживленным катализатором, причём в обоих случаях организована эффективная система теплоотвода с охлаждением кипящим водным конденсатом и генерированием пара высокого давления.

Получаемые продукты состоят из парафинов и олефинов, большей частью линейного строения и с концевым положением двойной связи, а также из некоторого количества кислородсодержащих соединений. По фракционному составу углеводороды представляют собой смесь низших гомологов (C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>), бензина, дизельного топлива, мягкого и твёрдого парафина. Групповой и фракционный состав продуктов можно заметно варьировать, изменяя температуру, давление и катализаторы.

#### 2.1.2. Синтез спиртов из CO и H<sub>2</sub>. Получение метанола

*Метанол* – бесцветная жидкость ( $t_{\text{кип}} = 64,7^\circ\text{C}$ ) с запахом, подобным запаху этанола. Смешивается во всех отношениях с водой и многими органическими жидкостями. Горюч, даёт с воздухом взрывоопасные смеси (6 ... 34,7% (об.)), токсичен.

Раньше метанол получали сухой перегонкой древесины (древесный спирт), этот метод полностью вытеснен синтезом из оксида углерода и водорода. Кроме того, метанол является одним из продуктов газофазного окисления низших парафинов. Основное количество метанола расходуется для производства формальдегида. Он также является промежуточным продуктом в синтезе сложных эфиров и применяется как метилирующий агент (получение метиламинов, диметиланилина). Некоторое количество метанола используют в качестве растворителя.

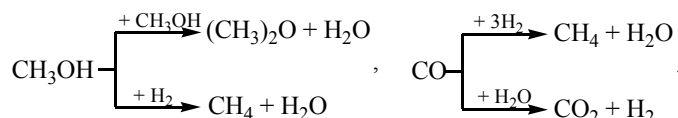
Образование метанола из оксида углерода и водорода протекает по обратимой экзотермической реакции:



В связи с экзотермичностью процесса константа равновесия падает с повышением температуры. Приходится поэтому повышать давление, что способствует росту равновесной степени конверсии ввиду уменьшения объёма газовой смеси в результате реакции.

Синтез метанола из CO и H<sub>2</sub> был впервые разработан Патаром в 1924 г., применившим в качестве катализатора ZnO. Затем оксид цинка стали активировать оксидом хрома (1 масс. ч. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 8 масс. ч. ZnO). Более активны, но требуют тонкой очистки реагентов оксидные медьхромовые и цинкмедьхромовые катализаторы.

Побочно образуются диметиловый эфир (за счёт дегидратации метанола), метан, диоксид углерода и вода:



Получается также небольшое количество других спиртов, альдегидов и ацетона, но селективность реакции по метанолу в присутствии указанных катализаторов является высокой, превышая 95%.

Выбор параметров процесса определяется требованиями высокой селективности и производительности. Температура зависит от активности катализаторов и может изменяться в пределах 250 ... 420°C. В зависимости от этого выбирают давление, которое должно быть тем больше, чем выше температура, и может изменяться от 5 до 20 ... 35 МПа. Снижение давления благоприятно для уменьшения энергетических затрат на сжатие газа. Этому же способствует снижение рециркуляции непревращённого газа, т.е. увеличение фактической степени конверсии реагентов. Однако приближение к

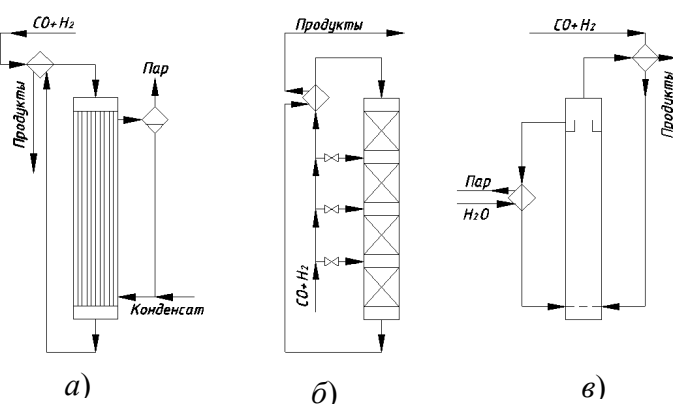
равновесной степени конверсии невыгодно из-за падения производительности и селективности. Поэтому фактическую степень конверсии синтез-газа ограничивают величиной 15 ... 20%, что достигается при времени контакта 10 ... 40 с.

При использовании катализаторов на основе  $\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}\cdot\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  с добавками промоторов синтез проводят при температуре 250 ... 300°C и давлении 5 ... 10 МПа.

Реакционный узел при синтезе метанола выполняют в зависимости от способа отвода тепла и проведения реакции. Распространение получили трубчатые реакторы (рис. 2.1, а), в трубах которых находится катализатор и движется реакционная масса, охлаждаемая кипящим водным конденсатом. Теплом реакционных газов подогревают исходную смесь. Недостаток – высокая металлоёмкость аппарата.

Наибольшее распространение получили адиабатические реакторы с несколькими (обычно с четырьмя) слоями катализатора (рис. 2.1, б); в этих аппаратах теплообменные устройства отсутствуют, а для съёма тепла и регулирования температуры подают холодный синтез-газ между слоями катализатора через специальные распределители, обеспечивающие эффективное смешение горячего и холодного газа. Предварительно подогревают лишь часть исходного синтез-газа, а остальное реакционное тепло утилизируют для получения пара высокого давления. Более выгодной может быть несколько изменённая схема, когда для подогрева исходного газа используют только необходимую часть реакционных газов, а основная их масса идёт в котёл-утилизатор.

Третий способ проведения реакции – синтез в трёхфазной системе (рис. 2.1, в). Процесс проводят в жидкой фазе инертного углеводорода с суспендированным в жидкости гетерогенным катализатором и барботированием синтез-газа через эту суспензию. Тепло реакции отводят за счёт циркуляции жидкости через парогенератор или с помощью внутренних теплообменников с кипящим водным конденсатом. Метанол и часть углеводорода уносятся непревращённым синтез-газом; их тепло берут для подогрева исходного газа. При таком способе синтеза достигается концентрация метанола в реакционном газе 15% (об.), вместо 5% (об.) при обычном синтезе, и степень конверсии до 35 вместо 15%.



**Рис. 2.1. Реакционные узлы для синтеза метанола:**

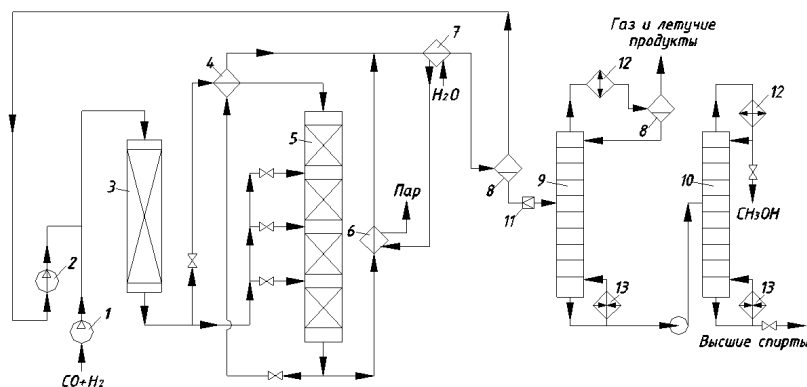
а – трубчатый реактор; б – адиабатический реактор с несколькими слоями катализатора и подачей холодного синтез-газа между ними; в – реактор для синтеза в жидкой фазе (трёхфазная система)

Установки получения метанола комбинируют с производством синтез-газа под давлением 2 ... 3 МПа, в данном случае очистку синтез-газа от примесей выгодно проводить путём абсорбции метанолом при указанном давлении. Синтез-газ очищают от  $\text{CO}_2$ , но на ряде установок  $\text{CO}_2$  оставляют в газе, и он участвует в образовании метанола. При этом оптимальное мольное отношение  $(\text{H}_2+\text{CO}_2):(\text{CO}+\text{CO}_2)$  составляет (2,05 ... 3):1. Пар высокого давления, получаемый при утилизации тепла, используют для привода турбокомпрессоров, а пар с турбин расходуют на конверсию углеводородов в синтез-газ и ректификацию продуктов.

Технологическая схема синтеза метанола изображена на рис. 2.2. Очищенный синтез-газ сжимают турбокомпрессором 1 до 5 ... 10 МПа, смешивают с циркулирующим газом, который дожимают до рабочего давления циркуляционным турбокомпрессором 2. Смесь проходит адсорбер 3, предназначенный для очистки газа от  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , которое образуется при взаимодействии  $\text{CO}$  с железом аппаратуры и разлагается в реакторе с образованием мелкодисперсного  $\text{Fe}$ , катализирующего нежелательные реакции получения  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . По этой причине, а также из-за водородной коррозии реактор выполняют из легированной стали.

Газ после адсорбера разделяют на два потока: один подогревают в теплообменнике 4 и подают на синтез в верхнюю часть реактора 5, а другой вводят в реактор 5 между слоями катализатора в холодном виде для регулирования температуры и отвода тепла.

Газ проходит сверху вниз через все слои катализатора и выходит из реактора при  $\approx 300^\circ\text{C}$ . Его делят на два потока: один проходит теплообменник 4 и служит для подогрева части исходной смеси до температуры



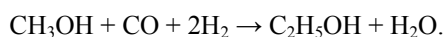
**Рис. 2.2. Технологическая схема синтеза метанола:**

- 1 – турбокомпрессор; 2 – циркуляционный турбокомпрессор; 3 – адсорбер;  
 4 – теплообменник; 5 – реактор; 6 – парогенератор; 7 – холодильник;  
 8 – сепаратор; 9, 10 – ректификационные колонны; 11 – дроссельный вентиль;  
 12 – дефлегматор; 13 – кипятильник

синтеза, другой направляют в парогенератор 6, где его тепло используют для получения пара высокого давления. Потoki газа объединяют и охлаждают в холодильнике 7, где метанол конденсируется и отделяется от газа в сепараторе 8 высокого давления. Газ с верха сепаратора дожимают компрессором 2 и возвращают на синтез.

Конденсат с низа сепаратора дросселируют до давления, близкого к атмосферному, в ректификационной колонне 9 отделяют метанол от растворённых газов и летучих продуктов (диметиловый эфир). В ректификационной колонне 10 отгоняют метанол от небольшого количества тяжёлых примесей (высшие спирты), которые направляют на сжигание. Получают товарный метанол высокой степени чистоты (до 99,95% основного вещества) с выходом до 95% при учёте всех потерь.

Другие спирты также можно получать на основе CO и H<sub>2</sub>. Так, при реакции *гомологизации* метанола образуется этанол:



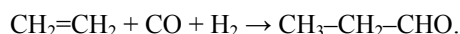
Синтез идёт на соединениях Co с йодсодержащим промотором и триалкилфосфином (200 ... 210°C и 15 ... 40 МПа, селективность 85 ... 95%).

## 2.2. ПРОЦЕСС ОКСОСИНТЕЗА

Целевое назначение процесса – получение альдегидов и продуктов их превращения, главным образом первичных спиртов.

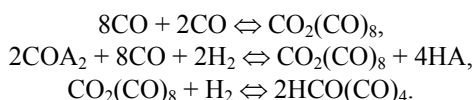
### 2.2.1. Химия и научные основы процесса

Реакция оксосинтеза заключается во взаимодействии олефинов с CO + H<sub>2</sub> с образованием альдегидов:



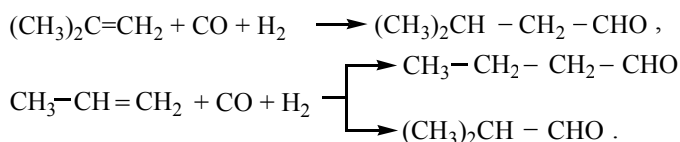
Происходит присоединение формильной группы –CHO и водорода по двойной связи, вследствие чего реакцию называют также реакцией *гидроформилирования*. Необратима и сопровождается значительным выделением тепла, меняющимся для олефинов от 117 до 147 кДж/моль.

Катализаторы – карбонилы кобальта. Из них наиболее известны дикобальтоктакарбонил, образующийся из металлического Co или его солей при действии CO или CO и H<sub>2</sub> под давлением, и гидрокарбонил кобальта, получаемый из дикобальтоктакарбонила и водорода:



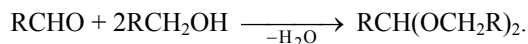
Реакции обратимы, при снижении давления карбонилы разлагаются, поэтому применяют высокое давление (≈10 ... 30 МПа).

Реакционная способность олефинов при оксосинтезе изменяется в ряду: CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> > CH<sub>3</sub>-CH=CH<sub>2</sub> > (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>, формильная группа присоединяется к наименее замещённому атому углерода при двойной связи, что характерно для многих реакций металлокомплексного катализа. Поэтому из изобутена получается только один альдегид, а пропилен и другие олефины с линейной цепью дают два изомерных альдегида:

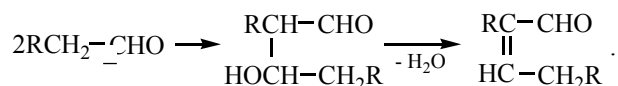


Практическое значение имеют *n*-альдегиды. Отношение *n*- : *изо*- зависит от природы катализатора и составляет от (3 ... 4):1 до (12 ... 15):1.

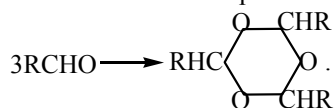
При оксосинтезе кроме гидрирования альдегида и олефина протекают другие побочные реакции. Образовавшиеся спирты могут конденсироваться с альдегидами и давать высококипящие ацетали:



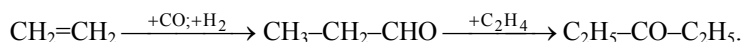
Другие побочные продукты (альдоли) получают за счёт альдольной конденсации альдегидов, причём в результате отщепления молекулы воды от альдоля образуется ненасыщенный альдегид:



Некоторые побочные вещества являются циклическими полимерами альдегидов:



При гидроформилировании этилена побочно получается диэтилкетон за счёт дальнейшего взаимодействия альдегида с этиленом:



Выход побочных продуктов растёт с повышением температуры.

## 2.2.2. Технология и продукты оксосинтеза

Целевые продукты оксосинтеза – альдегиды или спирты, образующиеся при гидрировании альдегидов. Поэтому процессы гидроформилирования и гидрирования объединяют в одну технологическую схему, предусматривая выпуск как спирта, так и альдегида.

**Альдегиды и спирты оксосинтеза.** Из альдегидов оксосинтеза практическое значение имеют *пропионовый*  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$  ( $t_{\text{кип.}} = 49,1^\circ\text{C}$ ), *n*- и *изомазляный альдегиды*  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$  ( $t_{\text{кип.}} = 75^\circ\text{C}$ ),  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHO}$  ( $t_{\text{кип.}} = 64^\circ\text{C}$ ) жидкости, ограниченно растворимые в воде, получаемые гидроформилированием. Окислением получают пропионовую, масляную и изомазляную кислоты. Из пропионового и *n*-мазляного альдегидов вырабатывают многоатомные спирты, являющиеся заменителями глицерина: три-метилолэтан и триметилолпропан.

Оксосинтез имеет большое значение для получения продуктов гидрирования упомянутых альдегидов – *n*-пропанола, *n*- и *изобутанола*:  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$  ( $t_{\text{кип.}} = 99,5^\circ\text{C}$ ),  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$  ( $t_{\text{кип.}} = 117,5^\circ\text{C}$ ),  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$  ( $t_{\text{кип.}} = 108,4^\circ\text{C}$ ). Применяют как растворители.

*Спирты*  $\text{C}_7-\text{C}_9$ , – полупродукты для получения сложноэфирных пластификаторов, производят оксосинтезом из олефинов  $\text{C}_6-\text{C}_8$ .

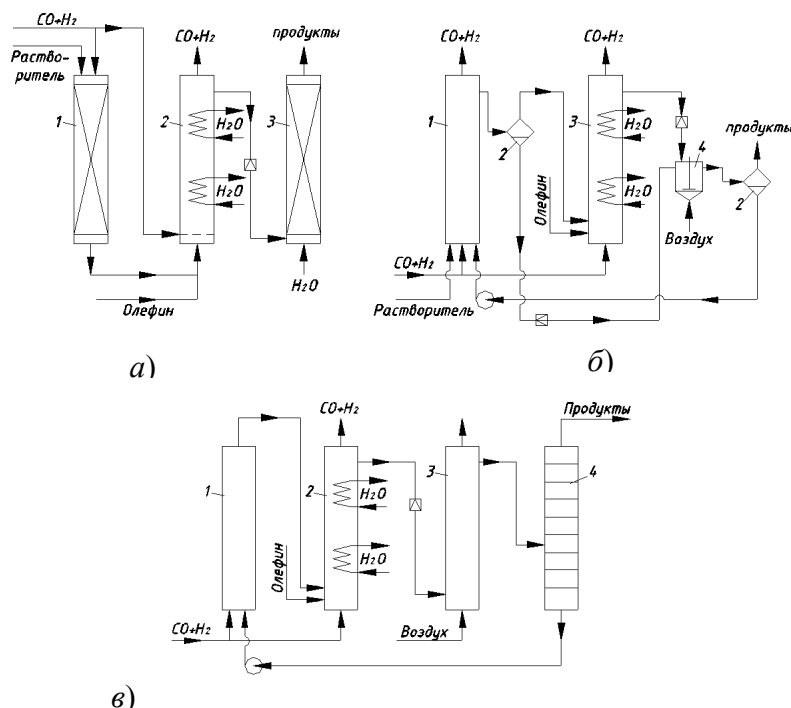
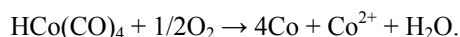
Первичные спирты  $\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$  *линейного строения* – получают поверхностно-активные вещества (ПАВ) типа алкилсульфатов, оксосинтезом из  $\alpha$ -олефинов. Из-за биоразлагаемости ПАВ спирты должны иметь линейную углеродную цепь, решается катализом модифицированным СО-катализатором.

**Реакционный узел и регенерация катализатора.** Гидроформилирование ведут в гетерофазной среде, барботируя смесь СО и  $\text{H}_2$  через жидкую реакционную массу. Эти газы плохо растворимы в органических жидкостях, для преодоления диффузионных сопротивлений важно достаточное перемешивание смеси, достигается применением избытка смеси СО +  $\text{H}_2$ ; отношение рециркулята к свежему синтез-газу составляет (2 ... 3):1. Смесь СО +  $\text{H}_2$  берут в стехиометрическом отношении 1:1. Селективность реакции растёт при понижении температуры. Побочные реакции являются последовательными по отношению к образованию альдегидов. Для снижения их роли создают условия, при которых скорость гидроформилирования высокая, а скорость конденсации альдегидов небольшая. Достигается – неполная конверсия олефинов и применения растворителей – побочных продуктов реакции (кубовые остатки от перегонки, содержащие тримеры альдегидов, спирты и др.), а также различных углеводородов (толуол и пентангексановые фракции).

Выбор остальных параметров зависит от типа катализатора. Для регенерации катализатора вначале использовали метод, состоящий в разложении карбониллов при пониженном давлении в атмосфере водорода с образованием металлического Со. Способ сохранился в триадной схеме гидроформилирования (рис. 2.3, а). В ней реакционный узел состоит из трёх колонн, рассчитанных на высокое давление. Две из них заполнены насадкой из пемзы, третья является реактором, представляет собой пустотелую барботажную колонну с охлаждающими устройствами. Колонны с насадкой из пемзы называют катализёр

и декатализёр (кобальтизатор и декобальтизатор). В первый из них, где находится пемза с адсорбированным кобальтом, подают растворитель, небольшую часть CO и H<sub>2</sub>. Металлический Co переходит при этом в растворимые карбонилы, которые поступают в реактор, куда подают олефин и основную массу CO и H<sub>2</sub>. Реакционную жидкость после отделения газа дросселируют, и она поступает в декатализёр, где при подаче водорода карбонилы распадаются и Co адсорбируется на пемзе. По истощении металла в катализёре и его накоплении в декатализёре потоки реагентов переключаются, декатализёр начинает служить катализёром и наоборот. Недостатки триадной схемы – большие капитальные затраты и периодические изменения потоков, усложняющих автоматизацию.

Второй метод регенерации катализатора состоит в его превращении в соль (CoSO<sub>4</sub>, ацетат, нафтенат), для чего реакционную жидкость обрабатывают окислителем (воздух) и соответствующей кислотой:



**Рис. 2.3. Схемы реакционных узлов гидроформилирования олефинов:**  
*а* – триадная схема (1 – катализёр; 2 – реактор; 3 – декатализёр);  
*б* – экстракционно-солевая схема (1 – карбонилообразователь; 2 – сепаратор;  
 3 – реактор; 4 – экстрактор); *в* – испарительно-солевая схема  
 (1 – карбонилообразователь; 2 – реактор; 3 – окислительная колонна;  
 4 – испарительная колонна)

Схемы регенерации называют солевыми или нафтенатными. Делятся на экстракционные и испарительные, отличающиеся способом отделения раствора соли от продуктов. При экстракционно-солевой схеме (рис. 2.3, б) реакционную жидкость после дросселирования обрабатывают в аппарате с мешалкой водным раствором кислоты при подаче воздуха. Жидкость расслаивается в сепараторе, и нижний слой водного раствора солей кобальта подают в карбонилообразователь, где из CO и H<sub>2</sub> образуются карбонилы. В следующем за ним сепараторе водный раствор кислоты отделяется от органического слоя и подаётся в экстрактор, а органический слой (содержащий карбонилы) – в реактор оксосинтеза. В испарительно-солевой схеме (рис. 2.3, в) окисление проводят в барботажной колонне, а отделение раствора соли от продуктов – испарением. Экстракционная схема пригодна для синтеза высших альдегидов, испарительная – для получения низкокипящих продуктов.

При оксосинтезе с модифицированными катализаторами, особенно Rh, катализатор не превращают в соль, а реализуют простую испарительную схему его отделения от продуктов. Она отличается от схемы рис. 2.3, в отсутствием аппаратов 1 и 3, причём реакционная жидкость после дросселирования прямо поступает в испарительную колонну, а раствор катализатора из куба этой колонны непосредственно подают в реактор гидроформилирования.

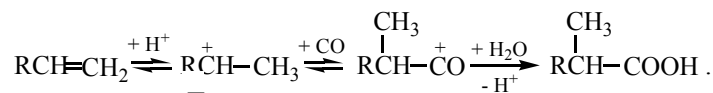
**Технологическая схема оксосинтеза.** В технологии оксосинтеза реализованы все описанные выше способы проведения реакции и регенерации катализатора. Подавляющее число установок оксосинтеза работает на Co-катализаторе (так как Rh дорогой, а модифицированный Co-катализатор менее активен и вызывает побочную реакцию гидрирования). Перспективным для него считается испарительно-солевой способ проведения реакции и регенерации катализатора.

Технологическая схема оксосинтеза масляных альдегидов и бутанолов изображена на рис. 2.4. Жидкая пропиленовая фракция, а также свежий синтез-газ под давлением 25 ... 30 МПа и рециркулирующий синтез-газ, сжатый до этого же давления циркуляционным компрессором 1, подогревают в теплообменниках 2 и 3 горячей реакционной массой. Далее поступают в реактор 4, куда из карбонилообразователя 6 подают раствор карбонилы Co в толуоле и тяжёлых остатках от перегонки продуктов. В реакторе 4 при 110 ... 160°C происходит образование альдегидов и побочных веществ, выделяющееся тепло отводят водой или кипящим водным конденсатом с получением пара низкого давления. Тепло реакционной массы используют в теплообменниках 2 и 3, в сепараторе 5 отделяют жидкость от синтез-газа, который вместе с частью непревращённого пропилена возвращают на реакцию компрессором 1. Жидкость из сепаратора дросселируют до





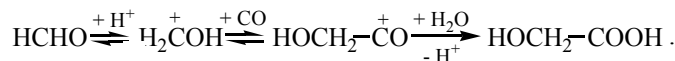




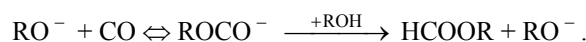
Присоединение водорода и карбоксильной группы по двойной связи при кислотном катализе всегда протекает по правилу Марковникова. Поэтому только из этилена получается пропионовая кислота, а из его гомологов –  $\alpha$ -метилпроизводные кислот.

Синтез карбоновых кислот из олефинов и CO можно осуществить в газовой фазе при катализе фосфорной кислотой на носителях в жёстких условиях:  $\approx 300^\circ\text{C}$  и 20 ... 30 МПа. Побочно происходят образование сложных эфиров и полимеризация олефина, вследствие чего требуется многократный избыток CO по отношению к олефину.

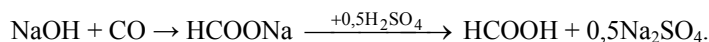
Кислотный катализ реакций CO применяют для получения  $\alpha$ -гидроксикислот из альдегидов (в жидкой фазе при  $200^\circ\text{C}$  и  $\approx 70$  МПа):



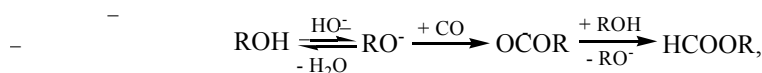
**Процессы, катализируемые основаниями.** Взаимодействие CO со спиртами при катализе соответствующим алкоголятом происходит путём его атаки молекулой CO с промежуточным образованием карбоаниона, который отрывает протон от молекулы спирта, регенерируя катализатор, образуя эфир муравьиной кислоты (формиат):



Муравьиная кислота HCOOH – жидкость ( $t_{\text{кип.}} = 100,3^\circ\text{C}$ ), неограниченно смешивающаяся с водой. Получают из гидроксида натрия и CO с последующим разложением формиата натрия серной кислотой:

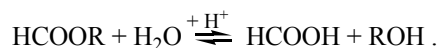


Более выгодный путь получения муравьиной кислоты, её сложных эфиров и других производных включает в качестве первой стадии синтез эфиров из CO и спиртов при катализе щёлочами:

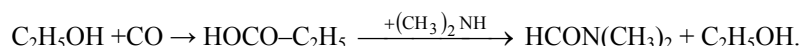


так как требуется каталитическое количество щёлочи. Метил- и этилформиат получают, барботируя CO через спирт, содержащий 1 ... 2% алкоголята или щёлочи ( $90 \dots 110^\circ\text{C}$ ,  $\approx 3$  МПа).

Другой способ производства муравьиной кислоты заключается в гидролизе метил- или этилформиата при кислотном катализе реакции:



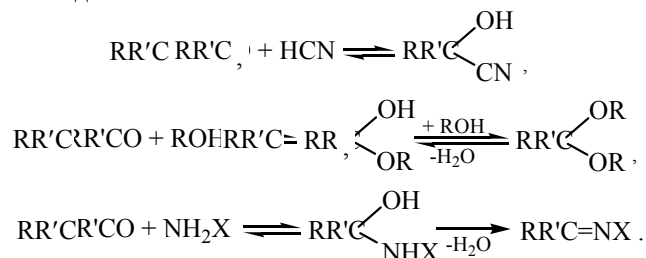
Этот синтез проводят в одну стадию, обрабатывая диметиламином CO в присутствии небольшого количества спирта и его алкоголята:



### 3. ПРОЦЕССЫ КОНДЕНСАЦИИ ПО КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ

Процессы присоединения и конденсации по карбонильной группе занимают очень важное место в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза. Благодаря доступности многих альдегидов и кетонов и их высокой реакционной способности этим путём синтезируют мономеры и исходные вещества для получения полимерных материалов, промежуточные продукты органического синтеза (высшие спирты, альдегиды и кетоны), растворители и т.д.

Взаимодействие альдегидов и кетонов с различными веществами в зависимости от условий может остановиться на стадии присоединения этих веществ по карбонильной группе, сопровождаться дальнейшей конденсацией со второй молекулой реагента и отщеплением воды:



Процессы конденсации по карбонильной группе можно классифицировать на два типа.

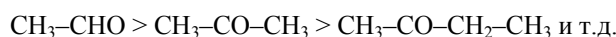
1. *Реакции альдегидов и кетонов с различными основаниями.* К ним относятся соединения с неподелёнными электронными парами на гетеро-атоме (азотсодержащие основания, спирты) и  $\pi$ -электронными системами (олефины, ароматические соединения). Активирование карбонильной группы достигается протонными кислотами ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ). Карбокатион способен к прямой атаке молекулы, имеющей избыточную электронную плотность; этим обусловлено протекание конденсации карбонильных соединений с ароматическими веществами, олефинами.

2. *Реакции альдегидов и кетонов со слабыми кислотами ( $HCN$ ) и псевдокислотами* (карбонильные и нитросоединения и другие вещества с активированным атомом водорода), т.е. реакции типа *альдольной конденсации*. Для этих превращений характерен катализ щёлочами и вообще основаниями, превращающими кислотный реагент в сопряжённое ему основание, которое становится сильным нуклеофилом.

Реакционная способность карбонильных соединений зависит от степени поляризации карбонильной группы, т.е. от величины частичного положительного заряда на углеродном атоме. Поскольку алкильные группы оказывают положительный индукционный эффект, они нейтрализуют этот заряд. Следовательно, у альдегидов удлинение и разветвление алкильной группы ведёт к снижению реакционной способности, а введение в неё атомов хлора – к её повышению:



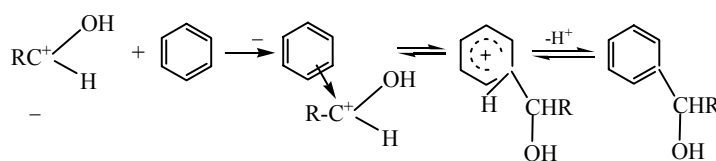
Кетоны обладают значительно меньшей реакционной способностью вследствие индукционного влияния двух алкильных групп:



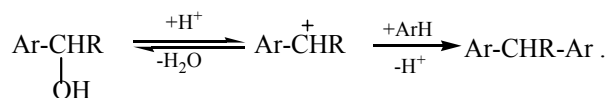
Все реакции конденсации по карбонильной группе экзотермичны, по величине теплового эффекта их делят на две группы. К первой относятся сильно экзотермические и практически необратимые реакции с ароматическими веществами и олефинами (104 ... 106 кДж/моль). Ко второй принадлежат обратимые реакции образования ацеталей и циангидринов, реакции альдольной конденсации и реакции с азотсодержащими основаниями. Стадия присоединения в этих обратимых реакциях имеет небольшой тепловой эффект (21 ... 63 кДж/моль), но из-за последующих реакций конденсации или дегидратации он может меняться.

#### 3.1. КОНДЕНСАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Реакции альдегидов и кетонов с ароматическими соединениями – реакции электрофильного замещения. Катализаторы – протонные кислоты ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ , сульфокислоты, катионообменные смолы), которые переводят карбонильные соединения в положительно заряженный ион, атакующий ароматическое ядро через образование  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексов:

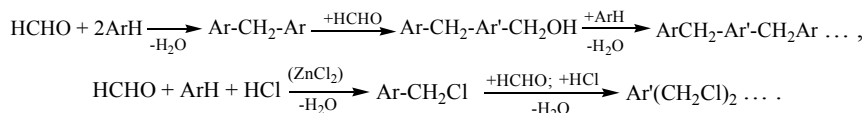


Образовавшийся ароматический спирт при кислотном катализе реагирует далее по типу процессов алкилирования спиртами:



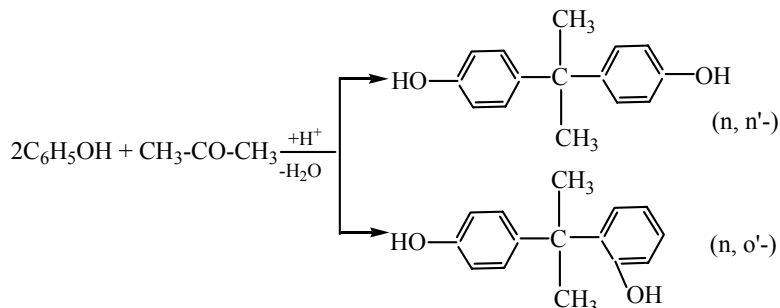
Реакционная способность карбонильных и ароматических соединений изменяется в обычном порядке. Галогенбензолы ещё способны к этим превращениям, но ароматические вещества с более электроотрицательными группами в реакцию не вступают. Наоборот, фенол взаимодействует с реакционноспособными альдегидами (особенно с формальдегидом) не только при кислотном катализе, но и при щелочном, что обусловлено переходом фенола в более активную форму фенолята, способного непосредственно взаимодействовать с альдегидом.

Побочные продукты конденсации карбонильных соединений с ароматическими – ди- и полизамещённые производные, так как образующиеся соединения способны к взаимодействию с альдегидом, кетоном:



Для уменьшения выхода применяют избыток ароматического соединения по отношению к стехиометрическому количеству.

**Производство дифенилолпропана.** Дифенилолпропан, или *диан*, – смесь *n,n'*-, *n,o'*- и небольшого количества *o,o'*-бис-2,2-гидроксифенил-пропанов. Из него получают поликарбонаты и эпоксидные полимеры конденсацией фенола с ацетоном при катализе кислотами:



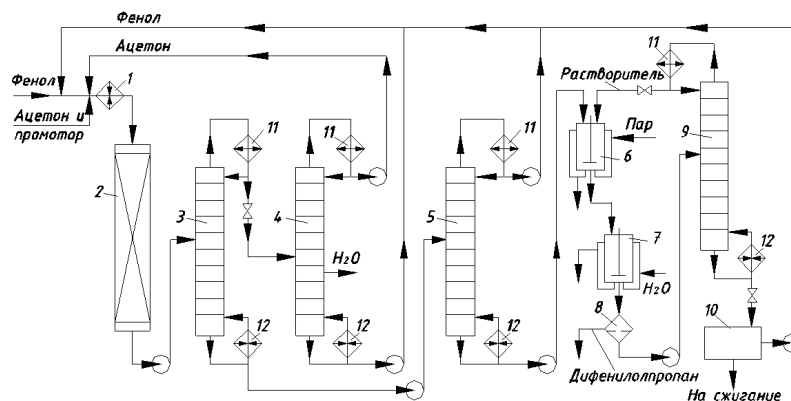
Образуются и многочисленные побочные продукты: окись мезитила  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$  (за счёт конденсации ацетона), изопропенилфенол  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  (продукт дегидратации первоначально образующегося гидроксипроизводного), многоядерные фенолы – продукты конденсации и циклизации окиси мезитила и изопропенилфенола с фенолом, изомерами дифенилолпропана и т.д. Основная масса этих веществ является продуктами последовательных превращений, поэтому лучшему выходу дифенилолпропана способствует применение избытка фенола в мольном отношении к ацетону от 3:1 до 10:1.

Синтез дифенилолпропана ведут при 30 ... 40°C с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (70 ... 76%) в качестве катализатора и с тиогликолевой кислотой как промотора. Недостатки этого метода: необходимость избытка  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (из-за разбавления образующейся водой) и её регенерации, побочное сульфирование фенолов и образование большого количества токсичных сточных вод.

Катализатор – безводный  $\text{HCl}$  в присутствии промоторов (тиогликолевая кислота, меркаптаны,  $\text{H}_2\text{S}$ ). Синтез идёт при 50 ... 60°C, насыщая смесь фенола с ацетоном безводным  $\text{HCl}$  с промотором. В качестве катализаторов применяют и сульфокатиониты, активность которых растёт при предварительной подсушке. Выход дифенилолпропана увеличивается при росте мольного отношения фенола к ацетону (1:1 ... 5:1), температуры 60 ... 90°C и времени реакции (0,5 ... 3 ч), два последних параметра ведут к повышению выхода побочных веществ и снижению селективности. На активность катионита влияют промоторы.

Технологическая схема получения дифенилолпропана на сульфокатионите изображена на рис. 2.6. Фенол и ацетон (мольное отношение 5:1) смешивают с меркаптаном, подогревают в паровом подогревателе 1 до 75°C. Смесь поступает в верхнюю часть реактора 2, представляющего собой колонну, заполненную катионитом. Реагенты подают со скоростью, обеспечивающей время пребывания жидкости в аппарате 1 ч. Полученную массу направляют в ректификационную колонну 3, где отгоняется лёгкая фракция, содержащая промотор, непревращённый ацетон, воду и часть фенола. В системе ректификационных колонн 4 из этой фракции отгоняют ацетон и промотор, воду, оставляя в кубе фенол. Воду выводят на очистку, ацетон и фенол возвращают на реакцию.

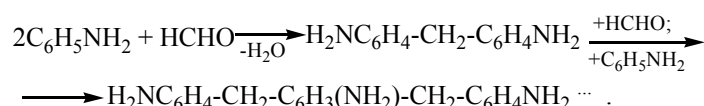
Кубовый остаток колонны 3 содержит фенол, дифенилолпропан и побочные вещества. Фенол отгоняют в вакуум-ректификационной колонне 5 и возвращают в реактор. Из оставшейся смеси выделяют дифенилолпропан – перекристаллизацией из органического растворителя. Для этого смесь растворяют и кристаллизуют при охлаждении, отделяя выпавшие кристаллы



**Рис. 2.6. Технологическая схема получения дифенилолпропана:**  
 1 – паровой подогреватель; 2 – реактор; 3 – 5, 9 – ректификационные колонны;  
 6 – аппарат для растворения; 7 – кристаллизатор; 8 – центрифуга;  
 10 – блок обработки остатка; 11 – дефлегматор; 12 – кипятильник

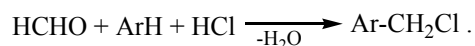
дифенилолпропана на центрифуге 8. Из маточного раствора в ректификационной колонне 9 регенерируют растворитель, возвращаемый на стадию перекристаллизации. Остаток от регенерации растворителя содержит значительное количество дифенилолпропана и побочных веществ (изопрופןилфенол), способных к образованию дифенилолпропана. Поэтому часть остатка после дополнительной обработки в блоке 10 возвращают на синтез, направляя тяжёлые примеси на сжигание. Выход дифенилолпропана достигает 90%.

**Получение диаминодифенилметанов.** Конденсация формальдегида с анилином ведёт к последовательному образованию продуктов:

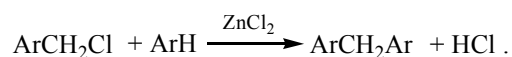


Состав смеси зависит от мольного соотношения формальдегида к анилину. Реакцию проводят, нагревая формалин с анилином, и получают смесь диаминодифенилметана и триамина.

**Реакция хлорметилирования.** Введение хлорметильной группы в ароматическое ядро достигается при действии формалина (или параформальдегида) и соляной кислоты на ароматический углеводород:



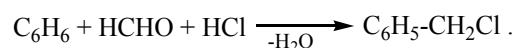
Хлорметилирование менее реакционноспособных соединений проводят в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{SnCl}_4$  в качестве катализаторов. Они вызывают побочную конденсацию хлорметилированного соединения с исходным веществом, приводящую к образованию диарилметанов:



Это ограничивает выбор температуры, которая при катализе хлоридом цинка не должна превышать 50 ... 60°C.

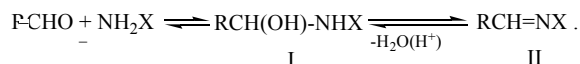
Хлорметилирование более реакционноспособных гомологов бензола протекает в отсутствие апротонных кислот, а катализатором является сам реагент – хлорид водорода или соляная кислота. В этом случае температуру нужно повысить до 90 ... 140°C и процесс надо проводить под давлением, необходимым для сохранения реакционной массы в жидком состоянии. Побочного образования диарилметанов не наблюдается, так как протонные кислоты не катализируют конденсацию хлорпроизводных с ароматическими соединениями.

Хлорметилированием бензола в присутствии солянокислого раствора  $\text{ZnCl}_2$  в промышленности получают бензилхлорид:



### 3.2. КОНДЕНСАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ. ПОЛУЧЕНИЕ КАПРОЛАКТАМА

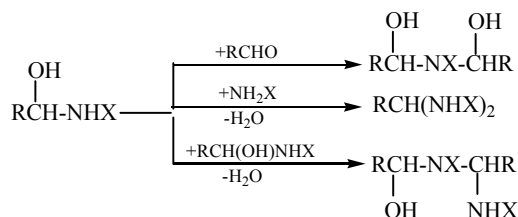
Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотсодержащими основаниями (аммиак, амины, гидроксилламин – NH<sub>2</sub>X) протекает через две стадии. Первая стадия – присоединение по карбонильной группе с образованием алкилольного производного I, вторая – дегидратация алкилольного производного в азометиновое производное II:



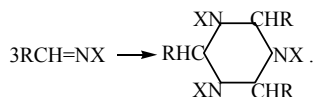
С реакционноспособным формальдегидом первая стадия не требует катализаторов, но вторая, как и реакции дегидратации, ускоряется кислотами, которые одновременно катализируют и первую стадию.

Кислотный катализатор оказывает и отрицательное действие, превращая часть азотсодержащего основания в соль, не способную к взаимодействию с карбонильным соединением.

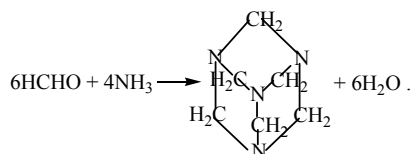
Взаимодействие карбонильных соединений с азотсодержащими основаниями часто не ограничивается рассмотренными стадиями. В зависимости от применяемых условий образующиеся на первой стадии продукты присоединения могут вступать в конденсацию со второй молекулой альдегида, с азотсодержащим основанием или между собой:



Азометиновые производные (II), образующиеся при дегидратации алкилольных производных (I), полимеризуются с замыканием цикла:

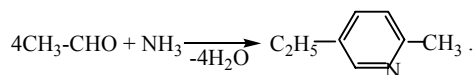


**Продукты конденсации альдегидов с аммиаком и аминами.** Гексаметилентетрамин (уротропин) получается при конденсации формальдегида с аммиаком:

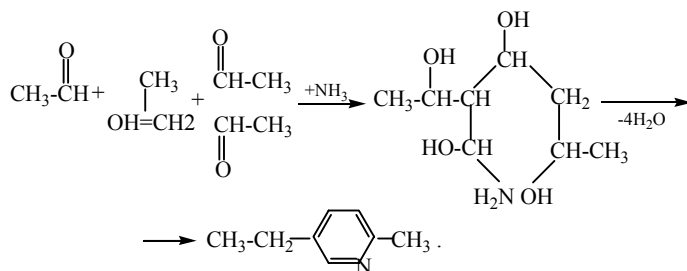


Реакцию проводят без катализаторов, смешивая формалин с водным раствором аммиака при охлаждении. Полученный раствор осветляют активным углем и выпаривают в вакууме до кашицеобразного состояния. После центрифугирования и сушки получают кристаллический уротропин, который очищают и перекристаллизовывают.

Конденсацией ацетальдегида с аммиаком получают алкилпиридины. При нагревании паральдегида с избытком аммиака в жидкой фазе при 00 ... 250°C, ≈5 МПа и катализе уксусной кислотой (в виде ацетата аммония) образуется 2-метил-5-этилпиридин:

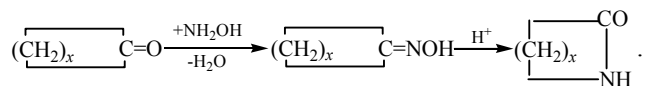


Результат реакции обусловлен одновременно протекающими процессами альдольной конденсации, аммонолиза и дегидратации:

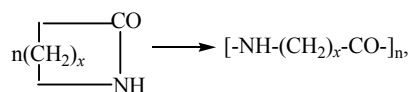


При времени контакта ≈1 ч выход 2-метил-5-этилпиридина составляет 70 ... 80%; побочно образуется 10% пиколинов (метилпиридины). При замене части паральдегида на формальдегид можно по аналогичной реакции получить пиколины и пиридин.

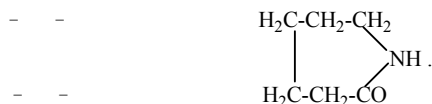
**Производство капролактама и других лактамов.** Важнейшим промышленным применением реакций конденсации кетонов с азотсодержащими основаниями является производство оксимов (из циклоалканонов и гидроксилламина), перегруппировывающихся в лактамы:



Лактамы являются внутренними (циклическими) амидами аминокислот; их называют по соответствующей карбоновой кислоте:  $\epsilon$ -валеролактамы,  $\epsilon$ -капролактамы и т.д. При полимеризации лактамов, идущей с раскрытием цикла, получают полиамиды, которые называют по числу углеродных атомов в лактаме (найлон 5, найлон 6 и т.д.) или по карбоновой кислоте (капрон, поликапроамид).

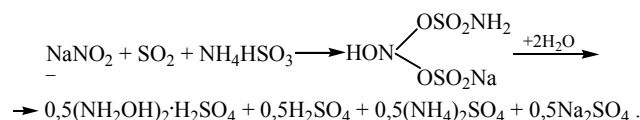


Наибольшее значение имеет капролактамы – бесцветное кристаллическое вещество ( $t_{\text{пл.}} = 70^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип.}} = 139^\circ\text{C}$  при 1,6 кПа), растворимое в воде, органических растворителях. Из него получают капроновое волокно с хорошими физико-механическими характеристиками.

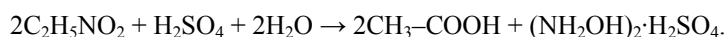


Наиболее важные методы получения капролактама и других лактамов основаны на переработке цикланонов путём их оксимирования и перегруппировки и различаются только методом получения кетона.

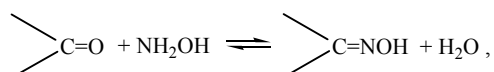
**Получение оксимов из кетонов.** Стадия производства оксимов из циклоалканонов (реакция оксимирования) состоит из обработки гидросиламином при катализе кислотами. Для этого применяют водный раствор сульфата гидросиламина, содержащий 4 ... 5%  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Его получают двумя основными методами – восстановлением солей азотистой кислоты или из нитроалканов. По первому способу нитриты восстанавливают диоксидом серы и гидросульфитом аммония:



При получении оксимов из нитроалканов нитроэтан или другой нитропарафин обрабатывают серной кислотой, что приводит к образованию гидросиламинсульфата и карбоновой кислоты:



Сама реакция оксимирования обратима:

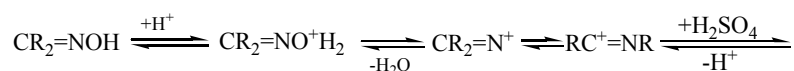


её равновесие из-за высокой основности гидросиламина смещается вправо при снижении кислотности среды. Последняя влияет и на скорость реакции, которая максимальна при pH 4–5. Из-за высокой скорости химической реакции и гетерофазности процесса на него влияют диффузионные факторы, что требует интенсивного перемешивания. Для полного превращения кетона берут избыток гидросиламина (5%).

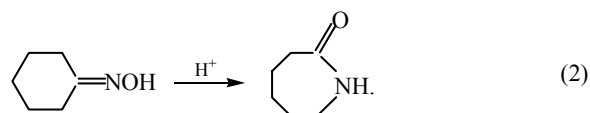
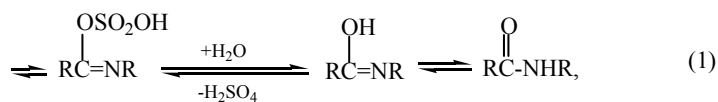
Основной побочной реакцией является образование продукта самоконденсации циклогексанона 2-циклогексиденциклогексанона. Его выход растёт с повышением температуры, концентрации циклогексанона и кислотности среды. Поэтому и с целью более полного превращения реагентов проводят оксимирование в две стадии. На первой используют избыток циклогексанона по отношению к гидросиламину и во избежание побочной конденсации кетона поддерживают температуру  $\approx 40^\circ\text{C}$ . На второй стадии оксимируют остальной циклогексанон при избытке гидросиламина, когда повышают температуру до 75 ... 80 $^\circ\text{C}$ , что достаточно для предотвращения кристаллизации сырого оксима. Выход оксима при указанных условиях превышает 99%.

**Перегруппировка оксимов в лактамы.** Перегруппировка оксимов в замещённые амиды кислот протекает в присутствии сильных минеральных кислот, из которых наибольшее применение нашёл олеум.

Механизм перегруппировки – ионный, состоит в промежуточном образовании катиона с положительным зарядом на атоме N, к которому мигрирует алкильная группа (1); в случае циклоалканонов такая же перегруппировка их оксимов ведёт к лактамам, например к образованию капролактама из циклогексаноноксида (2):

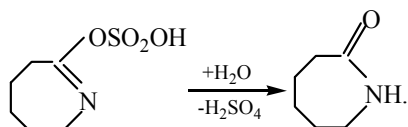






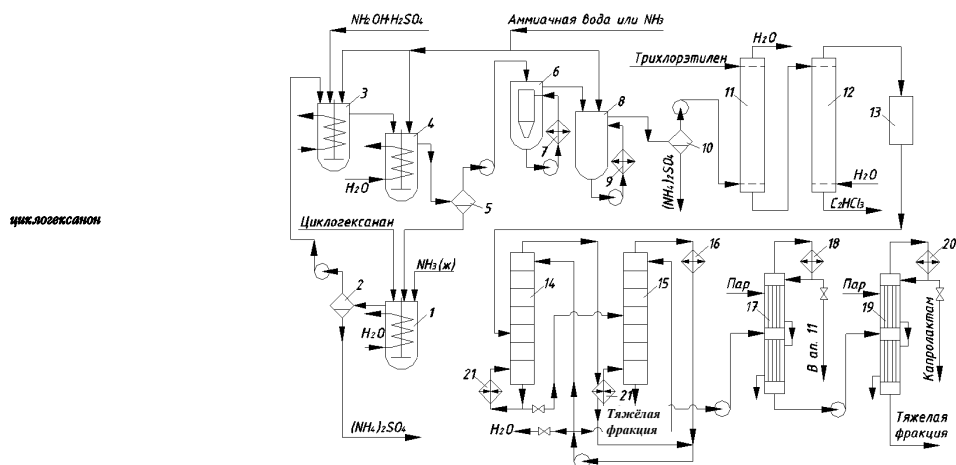
Реакция сильно экзотермична ( $-\Delta H^\circ = 235$  кДж/моль), её скорость растёт с повышением кислотности и температуры. С кислотами, содержащими воду, происходит нежелательный процесс гидролиза оксимов в кетоны и лактамы в аминокислоты. При этом воду (4 ... 5%) вводят в смесь с сырым оксимом; это требует применения олеума (20%) в таком количестве, чтобы обеспечить в перегруппированном продукте содержание избыточного  $\text{SO}_3$  около 1,5%. Для снижения расхода олеума оксим осушают или проводят оксимирование в органическом растворителе, чтобы вводить на перегруппировку безводный продукт.

Перегруппировка идёт ( $\approx 125^\circ\text{C}$ ) в проточно-циркуляционной системе с интенсивным перемешиванием и охлаждением. После нейтрализации сульфата енольной формы лактамов получается лактам:



**Производство капролактама.** Технологическая схема производства капролактама из циклогексанона изображена на рис. 2.7. Циклогексанон непрерывно подают в реактор 1 первой стадии оксимирования, где он при  $40^\circ\text{C}$  реагирует с раствором  $(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$  в водном  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , полученном на второй стадии оксимирования. Реакционная масса стекает в сепаратор 2, где водный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  отделяется от циклогексанона, содержащего оксим, полученный в реакторе 1. Циклогексанон слабо растворим в воде по сравнению с оксимом. Обработка свежего циклогексанона частично отработанным  $(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$  даёт преимущество: избыточное количество кетона экстрагирует оксим из водно-сульфатного слоя, снижая потери оксима с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Дополнительно применяют экстракцию оксима из раствора сульфата аммония, выходящего из сепаратора 2, при помощи циклогексанона или органического растворителя (на схеме не показано).

Циклогексанон, содержащий оксим, с верха сепаратора 2 подают насосом на вторую стадию оксимирования, которую проводят при  $75 \dots 80^\circ\text{C}$  каскаде из нескольких реакторов (3 и 4) с мешалками и змеевиками для охлаждения. В реактор 3 вводят смесь циклогексанона и оксима с первой стадии оксимирования и свежий раствор сульфата гидроксилamina. Реакционная масса перетекает из одного реактора в следующий, причём в каждый для регулирования pH среды добавляют аммиачную воду или газообразный аммиак (для высвобождения из сульфата свободного гидроксилamina и снижения кислотности смеси).



**Рис. 2.7. Технологическая схема производства капролактама:**

- 1 – реактор I стадии оксимирования; 2, 5, 10 – сепараторы; 3, 4 – реакторы II стадии оксимирования; 6 – реактор перегруппировки; 7, 9 – выносные холодильники;
- 8 – нейтрализатор; 11, 12 – экстракторы; 13 – блок очистки;
- 14, 15 – выпарные колонны; 16, 18, 20 – конденсаторы, м;
- 17, 19 – плёночные испарители; 21 – кипятильник

Из последнего реактора второй стадии оксимирования выходит смесь, почти не содержащая кетона. Она расслаивается в сепараторе 5 на водно-сульфатный слой (содержащий непревращённый  $\text{NH}_2\text{OH}$  и идущий на первую стадию оксимирования в реактор 1) и сырой оксим, содержащий  $\approx 5\%$  воды,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , циклогексанона и побочных продуктов. Его без очистки направляют на стадию перегруппировки.

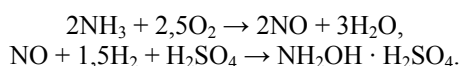
Перегруппировку оксима ведут в реакторе 6 циклонного типа, с циркуляционным насосом и мощным холодильником 7. Олеум вводят в циркулирующую смесь перед насосом, рециркулирующую жидкость – в тангенциальном направлении

циклона, помещённого внутри реактора, а оксим – по его осевому направлению. Это создаёт условия для интенсивного перемешивания реагентов и безопасной работы, обычно не сопровождающейся выбросами смеси и перегревами. Полученная масса стекает через боковой перелив в нейтрализатор 8, куда вводят необходимое количество аммиачной воды. Во избежание перегревов и гидролиза полученного лактама нейтрализацию ведут при 40 ... 50°C, что достигается циркулирующей смеси через выносной холодильник 9. Нейтрализованная масса стекает в сепаратор 10, где водный (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> отделяют от лактамного масла. Лактам растворим в водном (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и во избежание потерь лактама проводят дополнительную его экстракцию из (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> органическим растворителем (на схеме не показано).

Лактамное масло: 60 ... 65% лактама, 30 ... 35% воды, до 2% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, примеси непревращённых реагентов и побочных продуктов. Дальнейшая задача – выделение капролактама высокой чистоты. Первая стадия – экстракция лактама органическим растворителем (бензол, толуол, трихлорэтилен) и рекстракция из органического раствора водой, осуществляемые в экстракторах роторного типа. При использовании трихлор-этилена его подают в верхнюю часть экстрактора 11, а лактамное масло – в нижнюю. Воду вместе с растворёнными в ней примесями удаляют с верха аппарата, а органический слой с низа экстрактора 11 направляют в рекстрактор 12, где лактам растворяется в воде и отделяется от примесей, растворимых в трихлорэтилене, который выводят с низа рекстрактора и регенерируют (на схеме не показано).

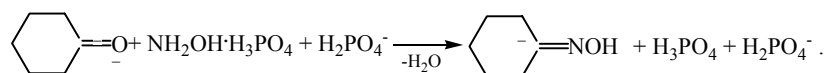
Водный раствор лактама с верха экстрактора 12 в блоке 13 подвергают химической очистке вначале ионообменными смолами, а затем гидрированием на гетерогенном катализаторе. Очищенный раствор лактама упаривают (в вакууме) в каскаде выпарных колонн (на схеме изображены две (14 и 15) с ситчатыми тарелками), используя соковый пар предыдущей колонны для обогрева кипятильников последующих колонн. Часть отгоняемой воды направляют на орошение колонн, а остальную выводят из системы. После выпаривания получается лактам 95 ... 97%. Заключительная стадия очистки – дистилляция, которую во избежание термического разложения лактама проводят в вакуумных роторно-плёночных испарителях. Вначале в испарителе 17 отгоняют воду, захватывающую с собой лактам. Эту лёгкую фракцию возвращают на стадию экстракции в аппарат 11 или на нейтрализацию в аппарат 8. Лактам из испарителя 17 поступает в испаритель 19, где чистый капролактан отгоняют от тяжёлого остатка. Последний содержит значительное количество капролактама, который отгоняют в дополнительном испарителе и возвращают в блок 13 химической очистки или в экстрактор 11 (на схеме не изображено). Выход капролактама – 90 ... 95%. Если цех полимеризации лактама находится рядом, его транспортируют в расплаве. Иначе ведут кристаллизацию до твёрдого вещества.

Недостатки получения капролактама: дорогостоящий синтез сульфата гидроксилamina и расходование большого количества серной кислоты и аммиака с получением 4 ... 5 т малоценного отхода сульфата аммония на 1 т капролактама. Гидроксилaminсульфат получают также каталитическим гидрированием оксидов азота (нитрозные газы). Их производят окислением аммиака, а гидрирование ведут в разбавленной серной кислоте в присутствии платины, осаждённой на активном угле:



Существует гидроксилaminфосфатный метод получения капролактама, позволяющий снизить расход серной кислоты на 60%.

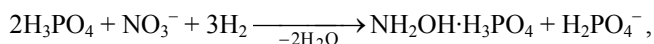
Оксимирование протекает при pH от 2 до 1 по реакции:



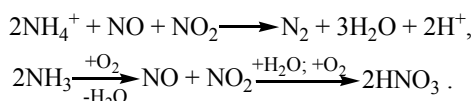
Оксим извлекают из слабокислого раствора фосфатного «буфера» экстракцией толуола, в присутствии которого проводится оксимирование. Раствор фосфатного «буфера» обрабатывают HNO<sub>3</sub>:



затем гидрируют водородом в присутствии палладия на активном угле:



вновь направляя раствор на оксимирование. Побочно образуются азот и аммиак (в виде NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Последний нарушает pH фосфатного «буфера», поэтому удаляют его избыток обработкой раствора нитрозными газами:

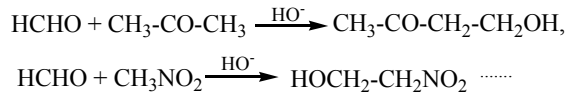


Другие методы синтеза лактамов делят на две группы, в которых:

- 1) оксим получают, минуя стадию кетона;
- 2) лактам получают, минуя стадии кетонов и оксимов.

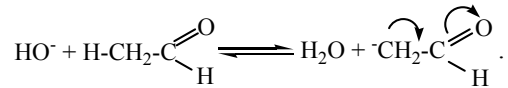
### 3.3. РЕАКЦИИ ТИПА АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Альдольная конденсация – конденсация альдегидов и кетонов друг с другом или с веществами, содержащими связанный с углеродным атомом подвижный атом водорода (с псевдокислотами), например:

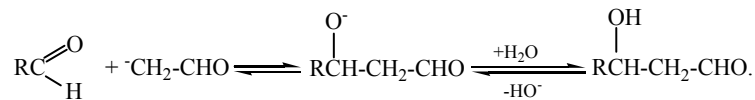


Одна молекула карбонильного соединения реагирует при этом по карбонильной группе (карбонильный компонент), а вторая – по активированной карбонилем (или другой электроотрицательной группой)  $\alpha$ -метиленовой группе (метиленовый компонент).

Роль основания как катализатора этих реакций состоит в том, что оно переводит метиленовый компонент в очень реакционноспособный анион по типичной схеме кислотно-основного равновесия.



Реакция всегда протекает по  $\alpha$ -атому углерода, смежному с электроотрицательной группировкой. Образовавшийся анион является сильным нуклеофилом и непосредственно взаимодействует с карбонильным углеродным атомом карбонильной компоненты, далее анион с отрицательным зарядом на атоме кислорода превращается в альдоль:

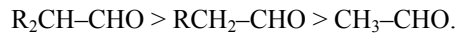


При реакции между двумя неодинаковыми карбонильными соединениями каждое может играть роль как метиленового, так и карбонильного компонента, поэтому образуется смесь продуктов. Направление реакции определяет подвижность водородных атомов в  $\alpha$ -метиленовой группе и способность карбонильной группы к присоединению.

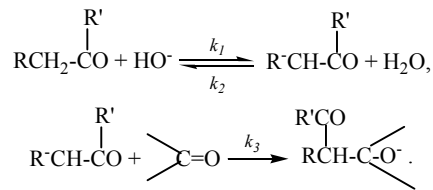
В системе альдегид – кетон карбонильный компонент – альдегид:



При альдольной конденсации двух альдегидов метиленовая компонента – компонент с более длинной и разветвлённой цепью:

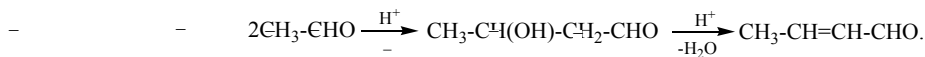


Кинетика альдольной конденсации различна для альдегидов и кетонов. В общем случае конденсация идёт в две стадии:



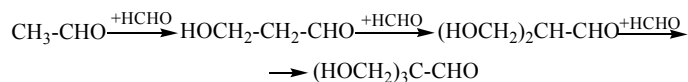
При реакции с альдегидами вторая стадия протекает быстро, поэтому общая скорость зависит от скорости образования карбоаниона.

Реакции альдольной конденсации катализируются и кислотами.

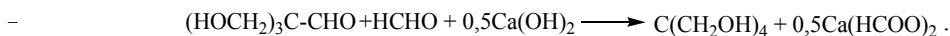


### 3.3.1. Продукты, получаемые реакциями альдольной конденсации

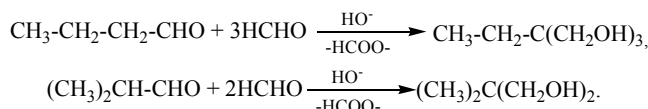
**Продукты конденсации альдегидов с формальдегидом.** Формальдегид конденсируется с ацетальдегидом:



При катализе щелочами и избытке формальдегида протекает реакция окисления-восстановления и получается *пентаэритрит*:

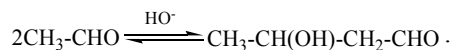


*n*-Масляный и изомасляный альдегиды дают в тех же условиях *1,1-триметилпропан (этриол)* и *2,2-диметилпропан*:

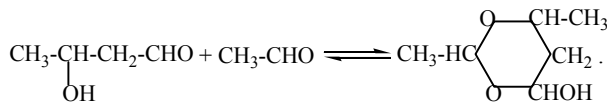


Кроме основной реакции протекают побочные процессы, связанные с альдольной конденсацией исходного и промежуточного альдегидов, их окислением-восстановлением и получением ацеталей.

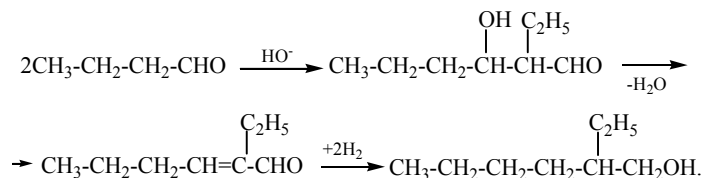
**Продукты конденсации других альдегидов.** При конденсации ацетальдегида образуется  $\beta$ -гидроксимасляный альдегид (*альдоль*):



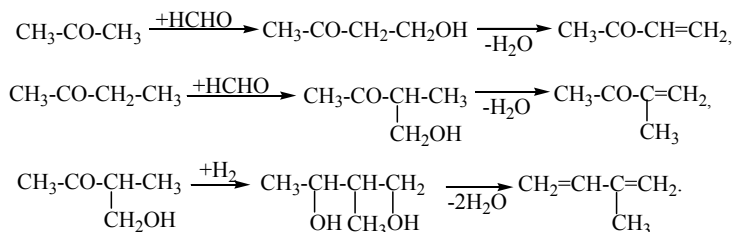
Конденсация ацетальдегида идёт (20 ... 30°C) в присутствии 0,05% щёлочи. Степень конверсии ацетальдегида ограничивают 40 ... 60%:



*2-этилгексанол* получают конденсацией из *n*-масляного альдегида с последующей дегидратацией в *2-этилгексеналь* и его гидрированием:



**Продукты конденсации кетонов.** Конденсация ацетона с формальдегидом приводит к последовательному введению метилольных групп, при избытке кетона в присутствии небольших количеств щёлочи реакцию останавливают на стадии монометилольного производного. Так получают *винилметилкетон*, *изопропенилметилкетон* и *изопрен*:



При небольшом количестве щёлочи при низкой температуре образуется *диацетоновый спирт*, применяемый в качестве растворителя:

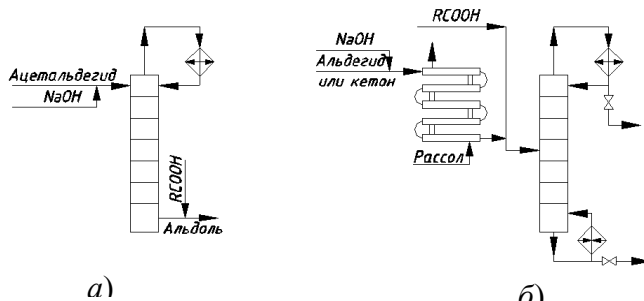


Реакция обратима, степень конверсии составляет 12% при 15 ... 20°C.

### 3.3.2. Технология процессов альдольной конденсации

Технологические процессы, протекающие на основе альдольной конденсации, делят на три группы.

1. Процессы, в которых альдольную конденсацию (альдолизация) проводят отдельно от последующих реакций в специальном реакторе. Характерны: низкая температура (0 ... 30°C), большая длительность (2 ... 3 ч), степень конверсии – 10 ... 40%, вызванная как обратимостью реакции, так и для предотвращения последовательных превращений целевых продуктов. Поэтому используют реакторы, близкие к модели идеального вытеснения, например змеевиковые аппараты. Для альдольной конденсации ацетальдегида, имеющего температуру кипения около 21°C, применяют тарельчатую колонну с обратным конденсатором, когда реакционное тепло отводят за счёт испарения ацетальдегида, выводя альдоль из куба колонны (рис. 2.8, а). Продукт нейтрализуют органической кислотой и отгоняют непревращённый реагент, одновременно разрушая циклические ацетали, далее проводят дегидратацию.



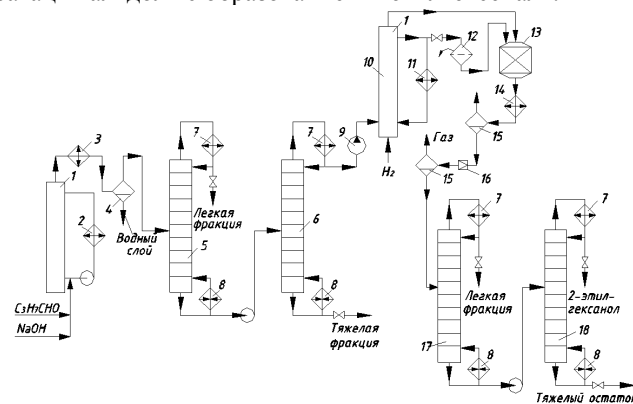
**Рис. 2.8. Реакционные узлы для процессов альдольной конденсации:**  
 а – реактор типа тарельчатой колонны для альдолизации ацетальдегида;  
 б – реакционный узел, включающий трубчатый реактор альдолизации и тарельчатую колонну дегидратации

Продукты альдолизации можно направлять прямо на дегидратацию, совмещая её с разделением образующейся воды, непревращённого исходного реагента и продукта дегидратации (рис. 2.8, б). После альдолизации подкисляют реакционную смесь органической кислотой и проводят дегидратацию при 100 ... 130°C. В кубе остаётся только вода или её отгоняют с верха колонны вместе с исходным реагентом.

2. Процессы, в которых альдолизация совмещена (в одном реакторе) с разложением циклических ацеталей и дегидратацией альдоля. Образующийся ненасыщенный альдегид подают на гидрирование. В этом случае обе реакции катализируют щёлочью и проводят при повышенной температуре (100 ... 130°C), чем обеспечивается небольшая длительность реакции (0,5 ... 1 ч). Преимуществами процесса, кроме интенсификации и снижения числа реакторов, являются его необратимость и возможность достижения почти полной конверсии реагента. Ненасыщенный альдегид не играет роль метиленового компонента, поэтому достигается хорошая селективность. Используют реакторы разных типов – змеевиковый, пустотелую колонну с выносным охлаждением и др.

3. Процессы, в которых альдольная конденсация совмещена (в одном реакторе) с окислительно-восстановительным превращением (пентаэритрит, метриол). Отличительная особенность – применение большого количества щёлочи, необходимой для связывания образующейся муравьиной кислоты в соль. При 30 ... 50°C продолжительность – 1 ... 2 ч. При периодическом синтезе – аппарат с мешалкой, охлаждающей рубашкой и змеевиками, при непрерывном – каскад таких же аппаратов.

**Производство 2-этилгексанола** (рис. 2.9). К *n*-масляному альдегиду, поступающему в реактор 1, перед введением в реактор добавляют 40%-й NaOH (≈0,05%). Температурный режим (100 ... 130°C) поддерживают за счёт выделяющегося тепла, избыток которого снимают путём циркуляции реакционной массы через выносной холодильник 2. В реакторе происходят альдолизация и дегидратация альдоля с образованием 2-этилгексаноля.



**Рис. 2.9. Технологическая схема получения 2-этилгексанола:**  
 1 – реактор; 2, 3, 11, 14 – холодильники; 4, 15 – сепараторы;  
 5, 6, 17, 18 – ректификационные колонны; 7 – дефлегматор; 8 – кипятильник;  
 9 – насос; 10, 13 – колонны гидрирования; 12 – фильтр; 16 – дроссельный вентиль

Продукты охлаждают в холодильнике 3, после чего расслаиваются в сепараторе 4 на нижний (водный) и верхний (органический) слой. Воду направляют на отпаривание органических веществ, затем на очистку. Органический слой подвергают ректификации в колоннах 5 и 6, отгоняя вначале лёгкий погон (непревращённый масляный альдегид, остатки воды и др.), затем (в вакууме) – 2-этилгексеналь, выводя из куба колонны 6 тяжёлые побочные продукты.

2-Этилгексеналь подвергают гидрированию. Чтобы эфиры 2-этилгексанола и полимерных материалов (к которым эти эфиры добавляют как пластификаторы) не потемнели, гидрирование ведут до высокой степени насыщения двойных связей и альдегидных групп. Поэтому гидрирование проводят в две стадии в жидкой фазе при 2 ... 3 МПа.

Первую ступень гидрирования проводят в колонне 10 с суспендированным в жидкости смешанным металлоксидным катализатором. Тепло отводится за счёт нагревания водорода, частичного испарения и циркуляции смеси через выносной холодильник 11. Вторая стадия (догидрирование) ведётся в адиабатических условиях в аппарате 13 со стационарным слоем катализатора Ni-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причём жидкость из реактора 10 предварительно освобождается от взвешенного катализатора в фильтре 12. После охлаждения газожидкостную смесь из реактора 13 разделяют в сепараторе 15, после которого водород дожимают до рабочего давления и возвращают в реактор первой стадии, а жидкость дросселируют и направляют на ректификацию. Ректификация проводится под вакуумом в колоннах 17 и 18. Вначале отгоняют лёгкий погон и затем отделяют технически чистый 2-этилгексанол от тяжёлого остатка, направляемого на сжигание. Выход продукта составляет 85 ... 90%.

## ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Дегидрирование этилбензола проводят в адиабатическом двухступенчатом реакторе производительностью 15 625 кг/ч стирола. Во всех ступенях реактора объём катализатора одинаков, за счёт высоты его слоя (1,5 м). При объёмной скорости жидкого этилбензола 0,5 ч<sup>-1</sup> степень его конверсии за один проход – 60%. Определить внутренний диаметр реактора. Селективность по стиrolу 82,6% в расчёте на разложенный этилбензол. Плотность жидкого этилбензола 867 кг/м<sup>3</sup>.

2. В реактор поступает 6240 кг/ч n-изопропилбензольной смеси с мольным соотношением водяной пар : изопропилбензол 17,6:1, степень конверсии которого за один проход через катализатор 45%, селективность по α-метилстиролу 83%. Определить число реакторов, необходимых для обеспечения заданной производительности, если число труб в таком реакторе 26, длина трубы 3 м, внутренний диаметр 185 мм. Производительность 1 м<sup>3</sup> катализатора 97 кг/ч α-метилстирола.

3. Дивинилбензол получают из диэтилбензола в трубчатом изотермическом реакторе с числом труб 193 (диаметр трубы 89×4,5 мм, длина 5 м). Трубы заполнены катализатором, производительность которого по дивинилбензолу 110 кг/(м<sup>3</sup>·ч). Определить нагрузку реактора по водяному пару. Мольное соотношение водяного пара и диэтилбензола на входе 13,4:1, степень конверсии диэтилбензола за один проход через реактор 42,5%, селективность по дивинилбензолу 90%.

4. Производительность реактора 315 кг/ч стирола. Состоит из 92 труб диаметром 100 мм, длиной 3 м. Определить степень конверсии этилбензола за один проход. Объёмная скорость жидкого этилбензола 0,42 ч<sup>-1</sup>, плотность 867 кг/м<sup>3</sup>, селективность по стиrolу 85%.

5. Производительность установки по 2-этилгексанолу, получаемому из пропилена, составляет 3800 кг/ч. Селективность по n-масляному альдегиду на стадиях альдольной конденсации и гидрирования 54%. Определить расход пропилена на входе в реакторы гидроформилирования, если степень его конверсии 84%, селективность по масляным альдегидам 85,8%, массовая доля n-масляного альдегида в смеси 76%.

6. Производительность установки по 2-этилгексанолу, получаемому из пропилена, 6400 кг/ч. Стадия гидроформилирования идёт в четырёх колоннах высотой по 12 м. В них поступает жидкий пропилен (плотность 514 кг/м<sup>3</sup>) с объёмной скоростью 0,5 ч<sup>-1</sup> со степенью конверсии в масляные альдегиды (массовая доля изомера нормального строения 76,5%) 71%. Определить внутренний диаметр колонны, если селективность 2-этилгексанола по n-масляному альдегиду 54,6%.

7. Гидрирование 2-этилгексенала ведут в жидкой фазе в реакторе производительностью 3500 кг/ч 2-этилгексанола. Внутренний диаметр реактора 1400 мм, высота слоя катализатора на каждой полке 1170 мм. Определить число полок в реакторе. Селективность по альдегиду 94,2%, массовая скорость альдегида на входе 400 кг/ч на 1 м<sup>3</sup> катализатора.

8. Гидрирование 2-этилгексенала проводят в жидкофазном реакторе производительностью 3000 кг 2-этилгексанола в час. В результате реакции выделяется на 1 моль 180 кДж теплоты, 35% которой отводят за счёт подачи части холодного циркуляционного водорода на вход и в пространство между полками. Холодный водород, объёмная теплоёмкость которого составляет 1,35 кДж/(м<sup>3</sup>·К), нагревается на 780 К. Определить долю холодного водорода (в % от его общего объёмного расхода), если селективность по альдегиду равна 94%, а мольное соотношение водород : альдегид=30:1.

9. В реактор гидрирования поступает 1300 кг/ч 2-этилгексенала. Гидрирование проводят в трубах, заполненных Ni-катализатором. Число труб 884, диаметр 53 мм, рабочая длина 3,8 м. Выделяющуюся теплоту отводят водой, циркулирующей в межтрубном пространстве. Определить средний температурный напор процесса теплообмена. Селективность по альдегиду 93,8%, коэффициент теплопередачи 9 Вт/(м<sup>2</sup>·К), тепловой эффект гидрирования 1380 кДж/1 кг образовавшегося спирта.

10. Дифенилолпропан получают конденсацией фенола с ацетоном на установке производительностью 3750 кг дифенилолпропана в час. Сырьё поступает с мольным соотношением фенол : ацетон, равным 5:1. Определить объёмный расход сырьевой смеси на входе, если плотность её 1003 кг/м<sup>3</sup>, степень конверсии ацетона 50%, а селективность по дифенилолпропану 90% в расчёте на ацетон.

11. Производительность установки по n-бутанолу, получаемому альдольной конденсацией ацетальдегида, составляет 90 т/сут. Водород на гидрирование кротонового альдегида поступает в мольном соотношении к кротоновому альдегиду 12:1.

Определить массовый расход ацетальдегида и объёмный расход водорода на входе. Селективность по кротоновому альдегиду 96,7% и по ацетальдегиду 85,8%.

12. Дифенилолпропан получают конденсацией фенола с ацетоном в реакторе, объём сульфокатионита в котором равен  $35 \text{ м}^3$ . Жидкая сырьевая смесь поступает в реактор с объёмной скоростью  $1 \text{ ч}^{-1}$  и массовым соотношением фенол : ацетон – 16:1. Определить производительность реактора по дифенилолпропану. Степень конверсии ацетона 49,3%, селективность по дифенилолпропану 86,8% в расчёте на ацетон, плотность сырьевой смеси  $1004 \text{ кг/м}^3$ .

13. Производительность установки гидрирования кротонового альдегида  $3750 \text{ кг/ч}$  н-бутанола. Гидрирование ведут в реакторе с числом труб 828, с внутренним диаметром 50 мм, длина 3 м. Трубы на 92% по объёму заполнены катализатором, производительность  $1 \text{ м}^3$  которого составляет 207 л н-бутанола (плотность  $809 \text{ кг/м}^3$ ) в час. Определить число реакторов для обеспечения заданной производительности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

---

Представленное учебное пособие является заключительной частью ранее представленных трёх пособий курса «Химия и технология органических веществ». В первой части рассматривались процессы галогенирования, гидролиза, гидратации, дегидратации, этерификации и амидирования. Во второй части – процессы алкилирования, сульфатирования, сульфирования и нитрования. В третьей части – процессы окисления. В четвёртой – процессы дегидрирования и гидрирования, синтеза на основе оксида углерода, конденсации по карбонильной группе.

В пособиях основное внимание уделено методам проектирования процессов основного органического синтеза.

Данные пособия по курсу «Химия и технология органических веществ» являются обобщающими по данному курсу.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

---

---

1. Белов, П.С. Основы технологии нефтехимического синтеза / П.С. Белов. – 2-е изд. – М. : Химия, 1982. – 280 с.
2. Брацыхин, Е.А. Технология пластических масс / Е.А. Брацыхин, Э.С. Шульгина. – 3-е изд. – Л. : Химия, 1982. – 328 с.
3. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев. – М. : Химия, 1981. – 608 с.
4. Лисицын, В.Н. Химия и технология промежуточных продуктов / В.Н. Лисицын. – М. : Химия, 1987. – 368 с.
5. Новые процессы органического синтеза / Б.Р. Серебряков, Р.М. Масагутов, В.Г. Правдин и др. ; под ред. С.П. Черных. – М. : Химия, 1989. – 00 с.
6. Общая химическая технология органических веществ / Д.Д. Зыков, В.А. Деревицкая, Е.Б. Простянская и др. – М. : Химия, 1966. – 608 с.
7. Смирдович, Е.В. Технология переработки нефти и газа / Е.В. Смирдович. – М. : Химия, 1980. – 328 с.
8. Соколов, В.З. Производство и использование ароматических углеводородов / В.З. Соколов, Г.Д. Харлампович. – М. : Химия, 1980. – 336 с.
9. Ситтиг, М. Процессы окисления углеводородного сырья / М. Ситтиг ; под ред. С.Е. Гудкова ; пер. с англ. – М. : Химия, 1970. – 300 с.
10. Балашов, М. Совмещенные процессы в химической технологии / М.И. Балашов, В.С. Тимофеев, Ю.А. Писаренко. – М. : Знание, 1986. – 32 с.
11. Тимофеев, В.С. Системные закономерности в технологии основного органического синтеза / В.С. Тимофеев. – М. : МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1981. – 107 с.
12. Тимофеев, В.С. Технология основного органического синтеза / В.С. Тимофеев. – М. : МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1981. – 94 с.
13. Адельсон, С.В. Технология нефтехимического синтеза / С.В. Адельсон, Т.П. Вишнякова, Я.М. Наумкин. – М. : Химия, 1985. – 607 с.
14. Фальбе, Ю. Синтезы на основе окиси углерода / Ю. Фальбе ; под ред. Н.С. Имянитова ; пер. с нем. – Л. : Химия, 1971. – 216 с.
15. Хайлов, В.С. Введение в технологию основного органического синтеза / В.С. Хайлов. – Л. : Химия.
16. Эрх, В.Н. Химия нефти и газа / В.Н. Эрх. – М. : Химия, 1969. – 284 с.
17. Юкельсон, И.И. Технология основного органического синтеза / И.И. Юкельсон. – М. : Химия, 1968. – 848 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ПРОЦЕССЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ .....	4
1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ .....	4
1.2. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ .....	12
1.2.1. Дегидрирование и окисление спиртов .....	12
1.2.2. Дегидрирование алкилароматических соединений. Производство стирола и его гомологов .....	14
1.2.3. Дегидрирование парафинов и олефинов. Производство бутадиена и изопрена .....	18
1.3. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ .....	26
1.3.1 Гидрирование углеводородов .....	26
1.3.2. Гидрирование кислородсодержащих соединений .....	29
1.3.3. Гидрирование азотсодержащих соединений .....	33
1.3.4. Технология жидкофазного гидрирования .....	36
1.3.5. Технология газофазного гидрирования .....	41
2. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА .....	45
2.1. СИНТЕЗЫ ИЗ ОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА .....	45
2.1.1. Синтез углеводородов из CO и H <sub>2</sub> .....	45
2.1.2. Синтез спиртов из CO и H <sub>2</sub> . Получение метанола .....	45
2.2. ПРОЦЕСС ОКСОСИНТЕЗА .....	49
2.2.1. Химия и научные основы процесса .....	49
2.2.2. Технология и продукты оксосинтеза .....	50
2.3. СИНТЕЗ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА .....	55
3. ПРОЦЕССЫ КОНДЕНСАЦИИ ПО КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ .....	59
3.1. КОНДЕНСАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ .....	60
3.2. КОНДЕНСАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ. ПОЛУЧЕНИЕ КАПРОЛАКТАМА .....	64
3.3. РЕАКЦИИ ТИПА АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ .....	71
3.3.1. Продукты, получаемые реакциями альдольной конденсации .....	72
3.3.2. Технология процессов альдольной конденсации .....	73
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ .....	76
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	78
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	79