

# Химическая технология основного органического синтеза

Технология производства оксидов олефинов

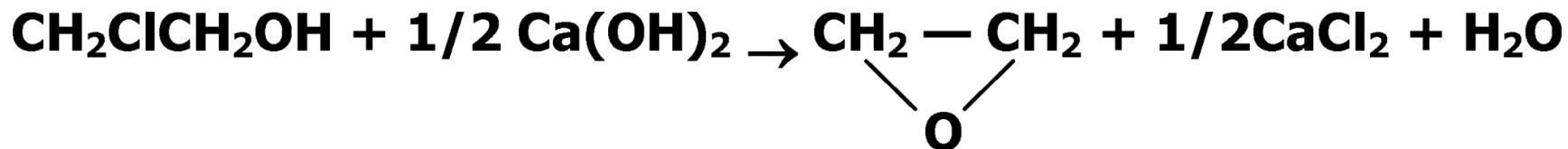
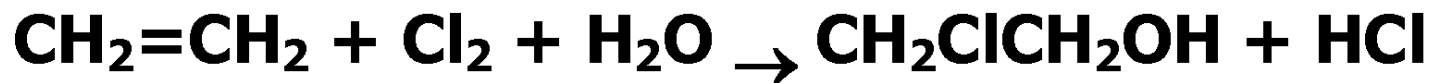
© МИТХТ, 2003

- **Оксиды олефинов используются при промышленном производстве**
- **поверхностно-активных веществ,**
- **пластификаторов,**
- **антифризов и**
- **полиуретанов.**
- **В промышленном масштабе освоено производство оксидов этилена и пропилена.**
- **На получение оксида этилена в мире расходуется 16—20% всего производимого этилена. Суммарные мировые мощности в 1995 году составили около 12 млн. т/год.**
- **Производство оксида этилена является одним из наиболее динамично развивающихся. Так, например, в США в 1992 г. мощности по производству этого продукта составили 2800 тыс. т/год, а в 1995 г. — уже 3975 тыс.т/год. В Японии соответственно 600 и 880 тыс.т/год.**

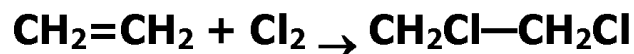
### Структура потребления оксида этилена и этиленгликоля

<b>Окись этилена</b>		<b>Этиленгликоль</b>	
<b>Моноэтиленгли- коль</b>	<b>58,4</b>	<b>Полиэфирные во- локна</b>	<b>55, 2</b>
<b>Этоксилаты</b>	<b>17,5</b>	<b>Антифризы</b>	<b>18, 1</b>
<b>Ди- триэтиленг- ликоли</b>	<b>6,9</b>	<b>Упаковочный мате- риал на основе</b>	
<b>Этаноланины</b>	<b>5,6</b>	<b>полиэтилентереф- талата</b>	<b>11, 0</b>
<b>Гликолиевые эфи- ры</b>	<b>4,1</b>	<b>Полиэфирная плен- ка</b>	<b>5,9</b>
<b>Полиоолы</b>	<b>2,7</b>	<b>Другие</b>	<b>9,8</b>
<b>Полиэтиленглико- ли</b>	<b>1,4</b>		
<b>Другие</b>	<b>3,4</b>		

## Получение оксидов олефинов хлоргидринным способом



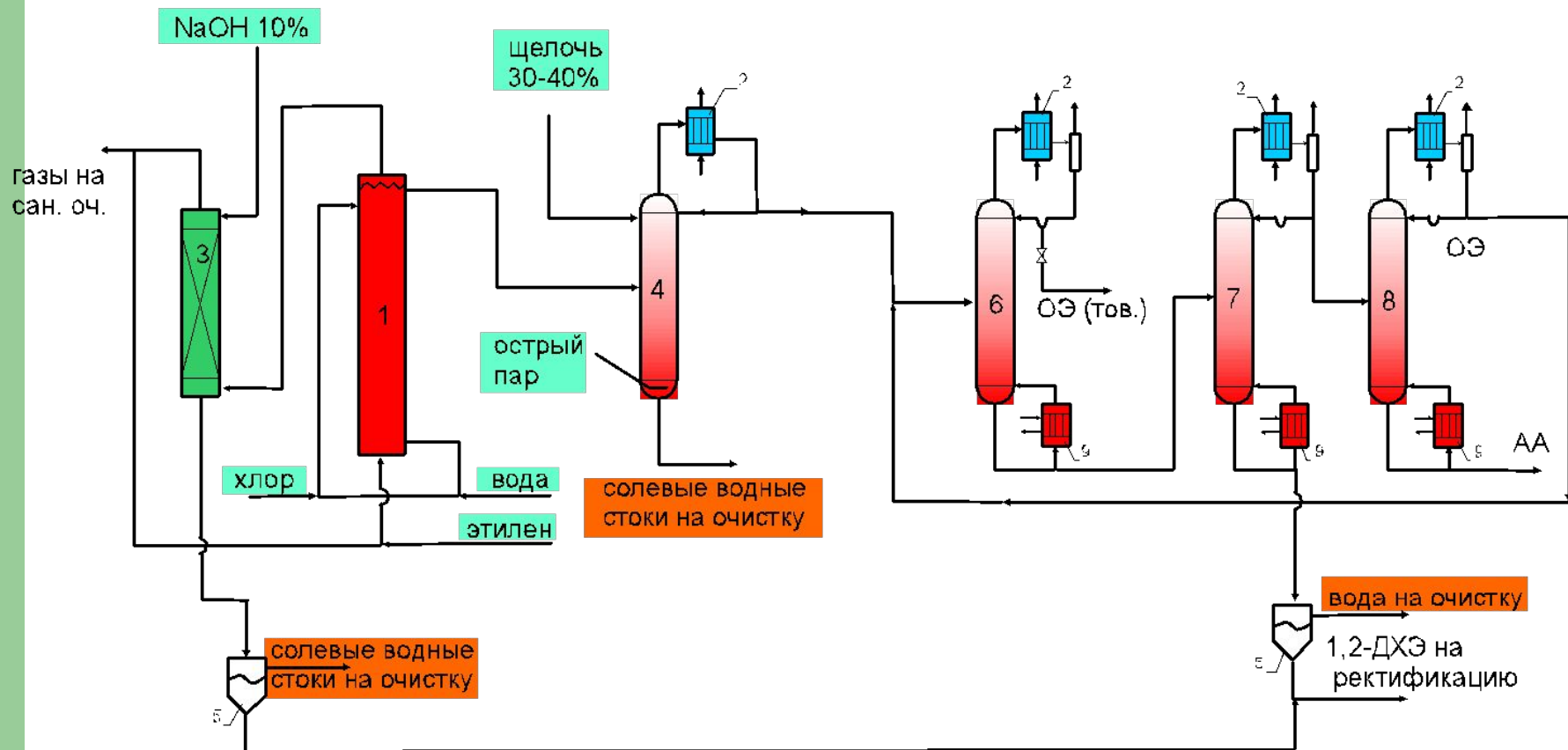
Технология позволяла использовать разбавленные этиленсодержащие газовые смеси, имела простое аппаратное оформление. Наряду с оксидом этилена в качестве побочного продукта получали 1,2-дихлорэтан



Причем его количество (200 кг на 1 т оксида этилена) позволяло говорить о совместном получении двух целевых продуктов в ходе одного технологического процесса.

# Химическая технология основного органического синтеза

## Технология производства оксидов олефинов



**В качестве катализатора на всех производствах оксидов олефинов используется серебро с промотирующими и структурообразующими добавками, нанесенное на пористый корундовый носитель в виде шариков или колец.**

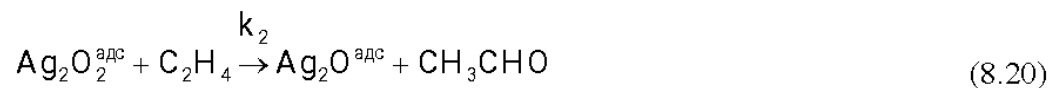


**сопровождается полным окислением этилена**

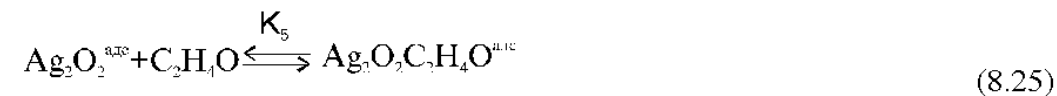
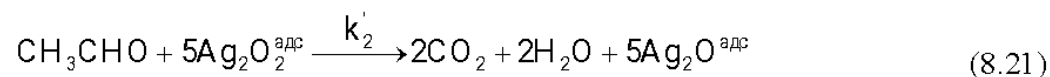


**При более высоких температурах проявляется реакция полного окисления окиси этилена**





**Образование продуктов полного окисления происходит за счет окисления ацетальдегида**





В соответствии с механизмом реакции (8.18 – 8.27) скорость основной реакции (8.15) описывается как

$$w_1 = \frac{k_1 p_{C_2H_4}}{A}$$

Для побочной (8.16)

$$w_2 = \frac{k_2 p_{C_2H_4}}{A}$$

$$A = \frac{k_1 k_1' + 6K_2}{2k_3} \frac{p_{C_2H_4}}{p_{O_2}} \left( 1 + K_4 p_{C_2H_4O} \right) + \left( 1 + K_5 p_{C_2H_4O} + K_6 p_{H_2O} + K_7 p_{CO_2} \right)$$

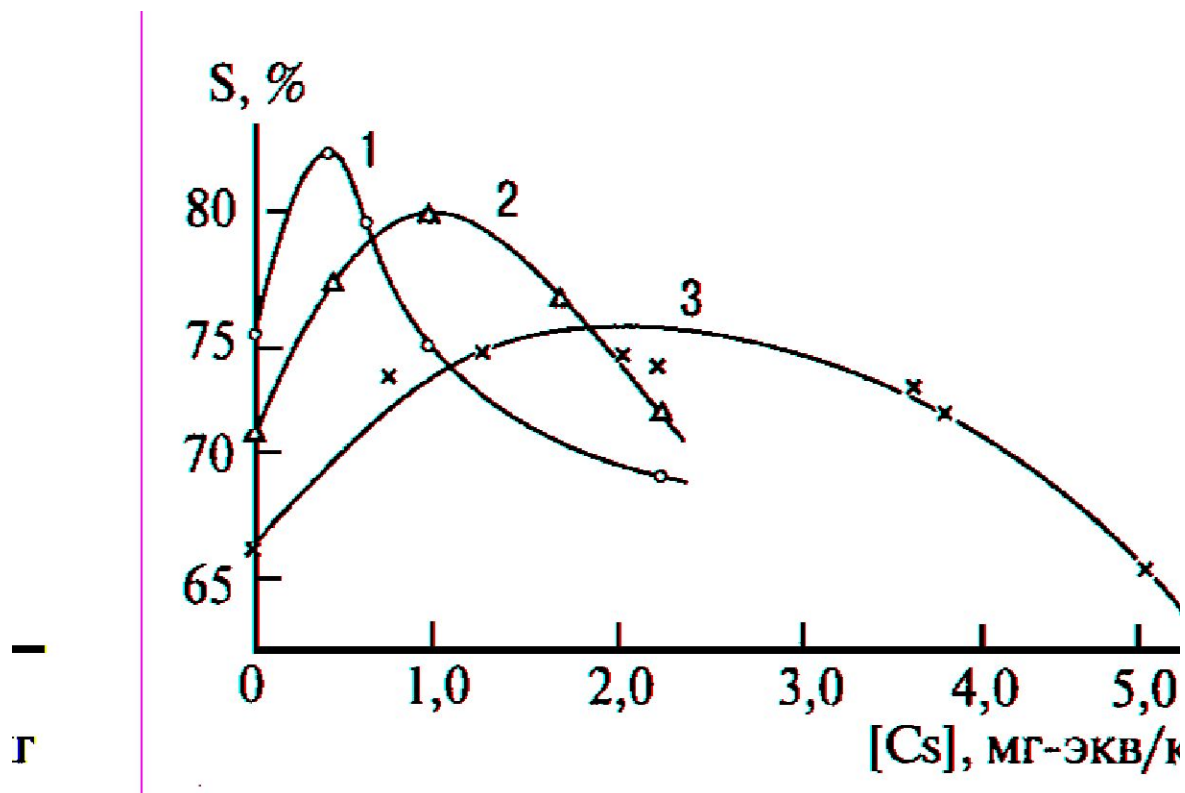
- В общем случае экспериментальные данные хорошо описываются выражением:

$$w = k' p_{\text{C}_2\text{H}_4}^{n_1} p_{\text{O}_2}^{n_2} / (1 + k'' p_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}})$$

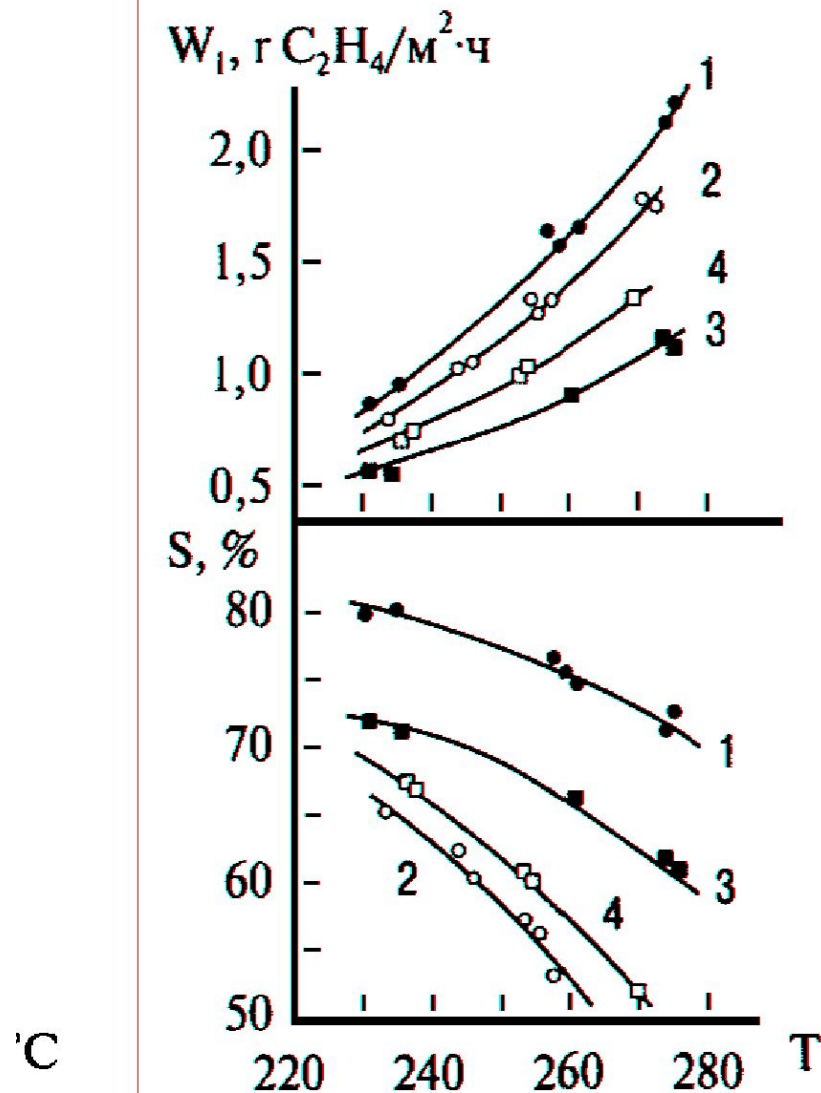
кажущиеся порядки по исходным реагентам составляют от 0 до 1 (по экспериментальным данным  $n_1 = 0 \div 0,45$ ,  $n_2 = 0,55 \div 1$ ).

- Как правило селективность серебра без добавок не превышает 45—50%, в то же время она зависит в основном от наличия на поверхности электроотрицательных (хлор, сера, селен) и электроположительных (цезий, рубидий, калий) элементов. При использовании аминного метода приготовления серебряных катализаторов удалось добиться равномерного осаждения на поверхность пор носителя мелкодисперсных кристаллов серебра (0,8 — 1,5 тыс. ), содержащих промотирующие и структурообразующие добавки.

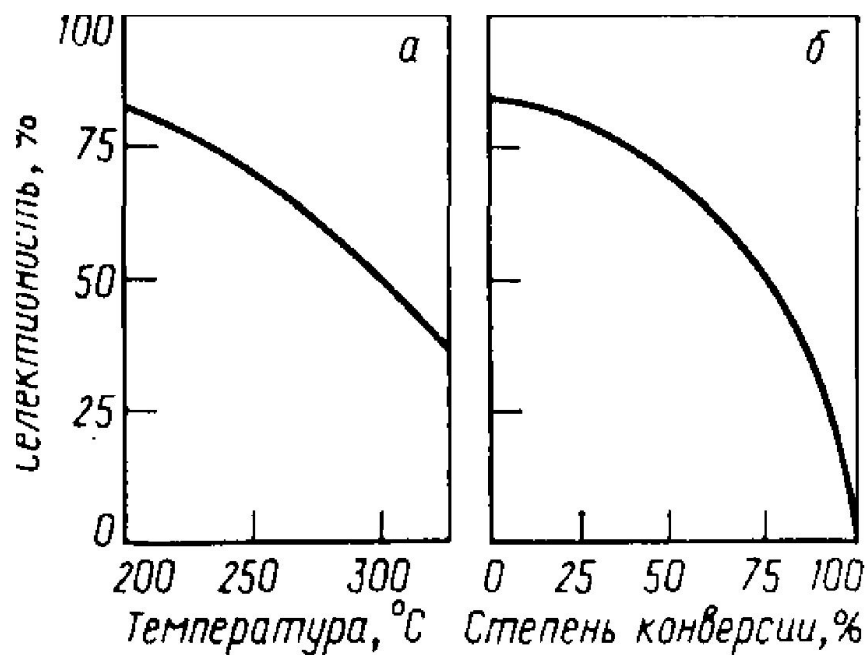
- Зависимость селективности катализаторов на носителях различной пористости



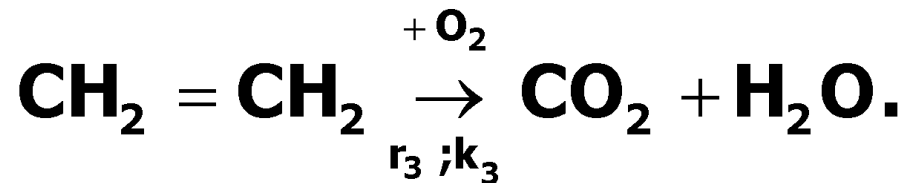
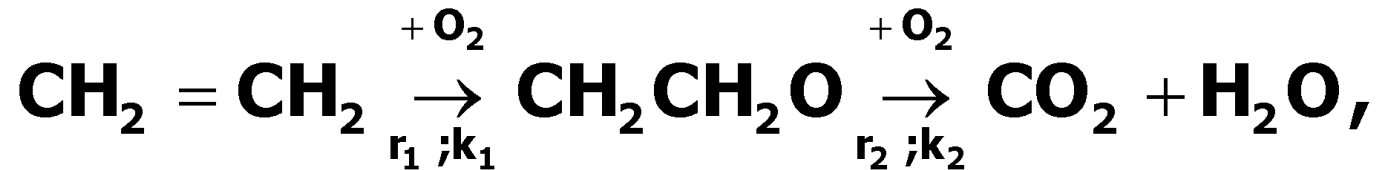
- Зависимость скорости реакции  $W_1$  и селективности  $S$  от температуры для серебряных катализаторов с добавками Cs и Cl (1), Cs (2), Cl (3) и без промотирующих добавок (4).



- **Чрезвычайно важное значение для эффективного проведения процесса имеет температурный режим и степень конверсии этилена. При постоянной степени конверсии этилена селективность падает с повышением температуры и степени конверсии этилена.**



- Мы имеем дело с последовательно-параллельным характером побочных процессов



$$\varphi = \frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_3}$$

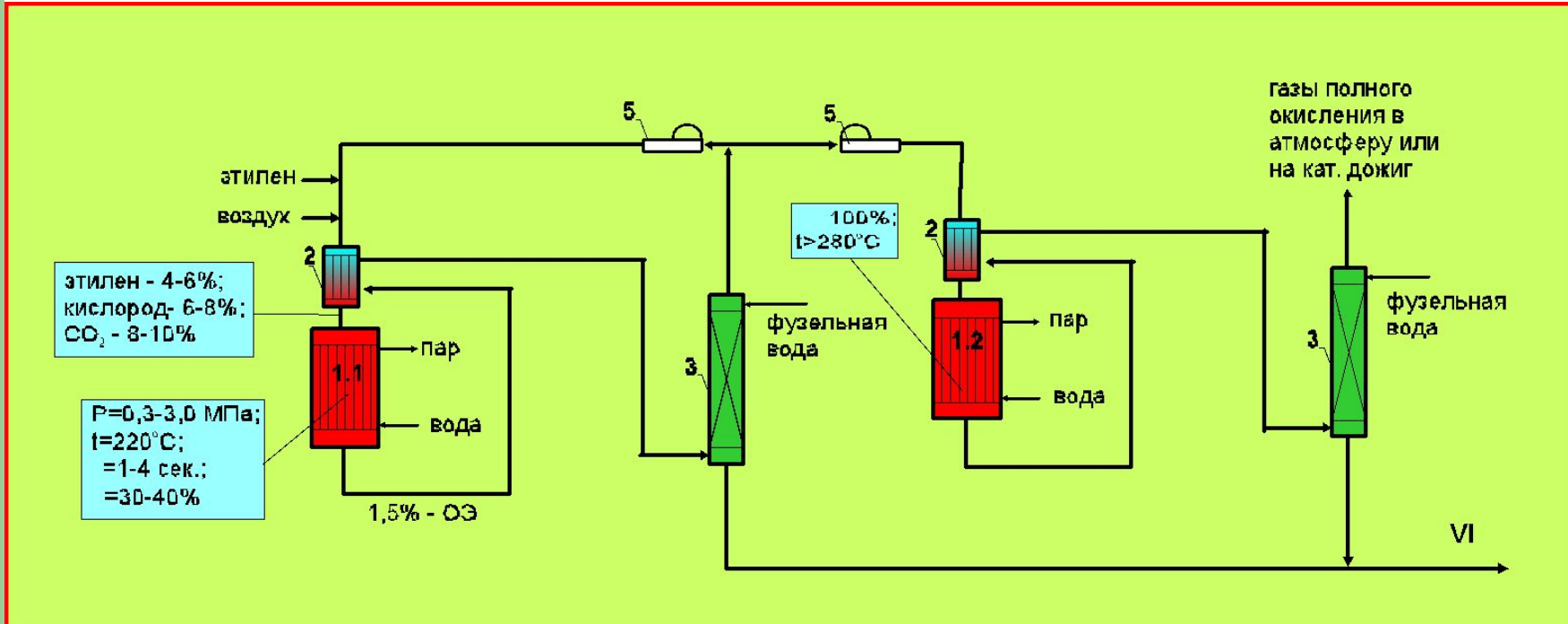
- При допущении о равных порядках скоростей реакций парциального и полного окисления получим:

$$\varphi = \frac{k_1 - k_2 \frac{p_{C_2H_4O}}{p_{C_2H_4}}}{k_1 + k_3} = \frac{1 - \frac{k_2}{k_3} \frac{p_{C_2H_4O}}{p_{C_2H_4}}}{1 + k_3/k_1}$$



- Очевидно, что подавление побочной реакции полного окисления за счет изменения концентраций исходных реагентов невозможно. Однако концентрацией целевого продукта можно эффективно контролировать скорость последовательного полного окисления. Действительно, промышленные процессы при получении окиси этилена обеспечивают ее концентрацию в реакционных газах на уровне 0,7—1,5%, что позволяет практически исключить последовательное окисление.
- Подавление параллельной реакции полного окисления возможно при снижении температуры процесса. Это связано с тем, что энергия активации реакции полного окисления на 21—24 кДж/моль выше, чем для целевого процесса. Следовательно, при снижении температуры уменьшается, а дифференциальная селективность растет.

## Воздушный вариант производства ОЭ



## Кислородный вариант синтеза ОЭ окислением этилена

