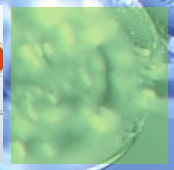
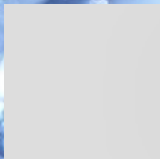
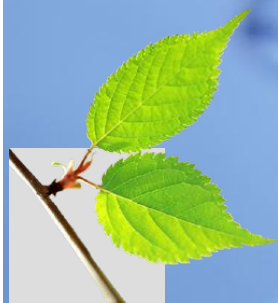


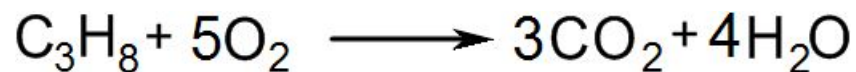
ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ



Классификация реакций окисления



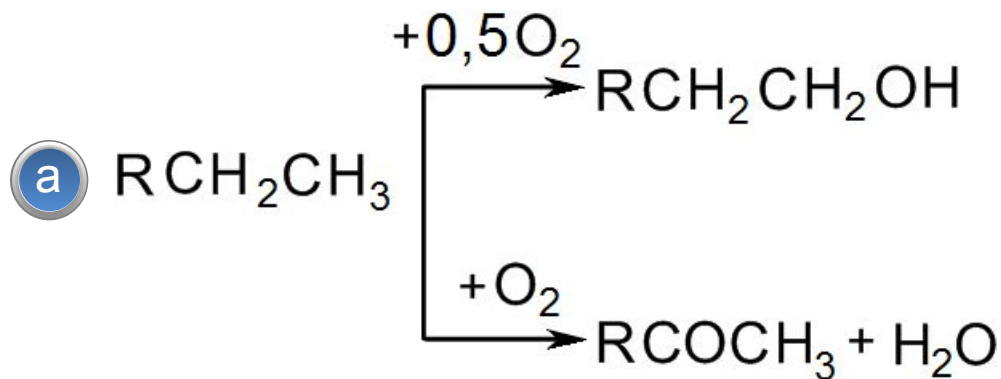
ПОЛНОЕ ОКИСЛЕНИЕ



НЕПОЛНОЕ ОКИСЛЕНИЕ

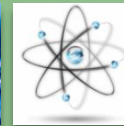
I. Окисление без деструкции

по насыщенной связи

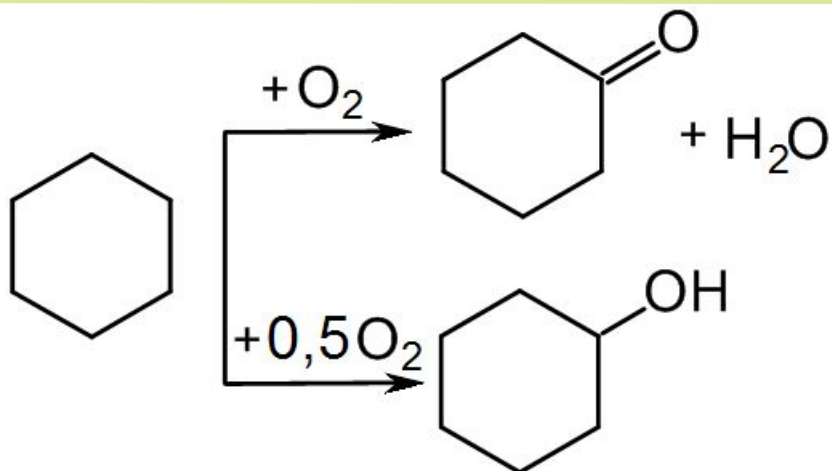


Классификация реакций

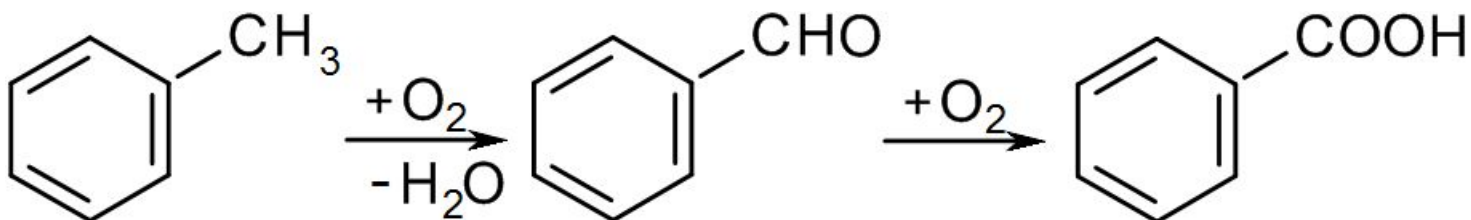
ОКИСЛЕНИЯ



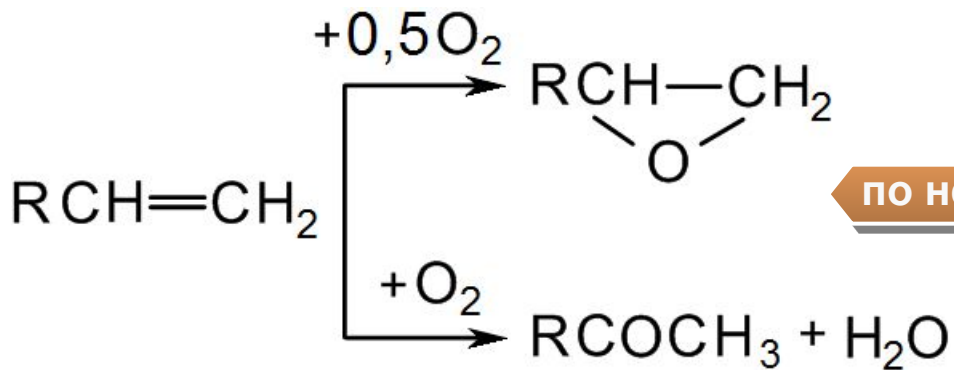
б



в



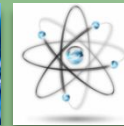
г



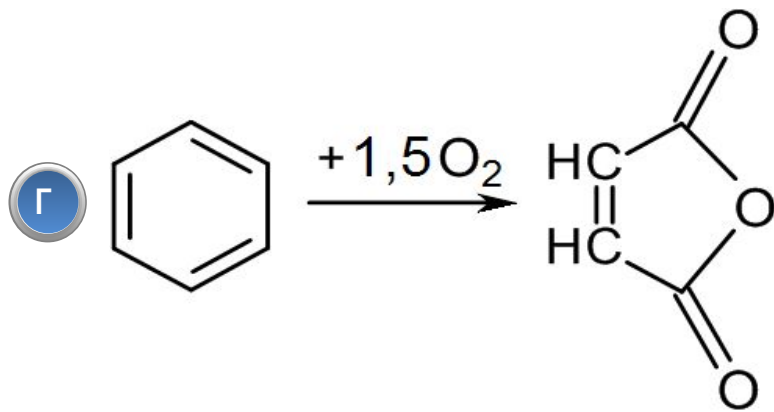
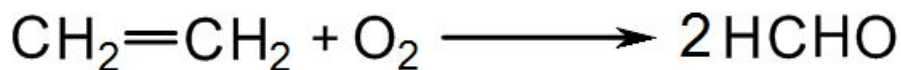
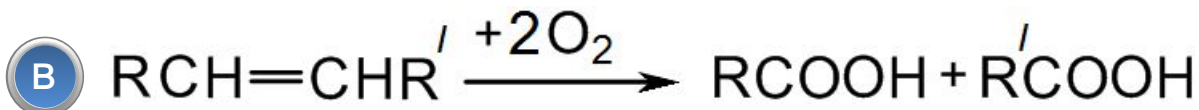
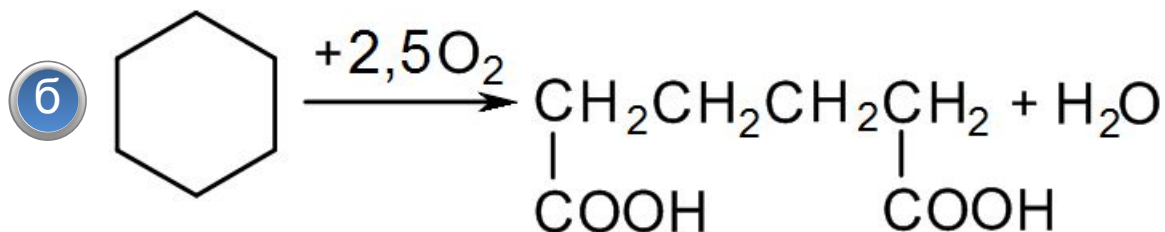
по не насыщенной связи



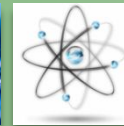
Классификация реакций окисления



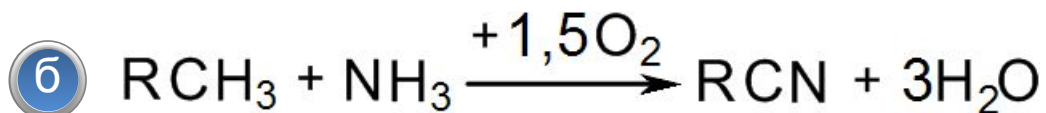
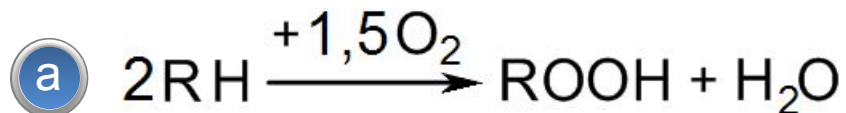
II. Окисление с деструкцией



Классификация реакций окисления



III. Окисление сопровождающееся связыванием исходных молекул



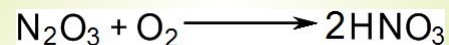
ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ АГЕНТЫ

Молекулярный кислород

- воздух
- технический кислород
- азотокислородные смеси

Азотная кислота

HNO_3 концентрацией 40-60%

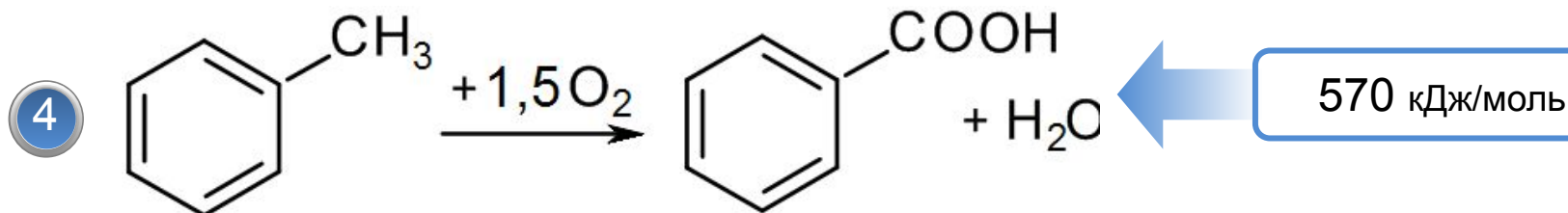
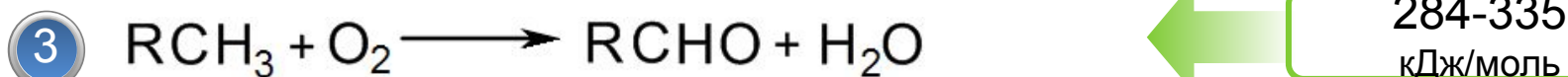
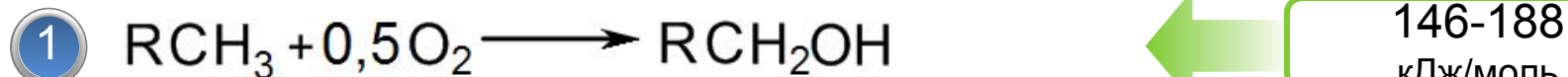


Пероксидные соединения

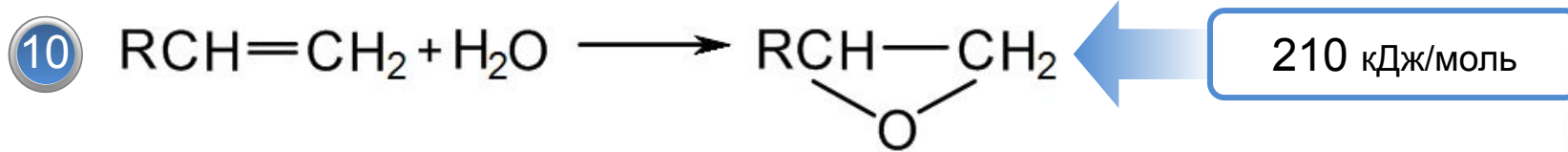
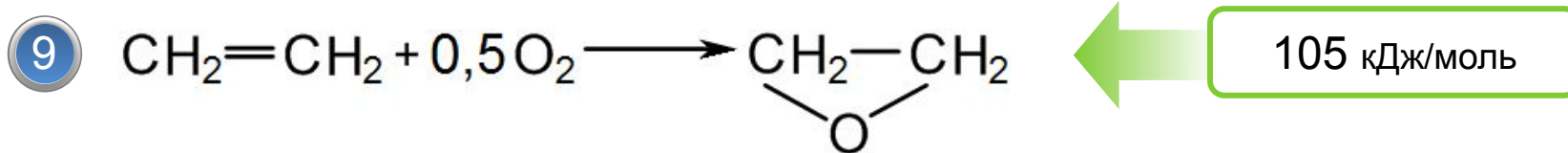
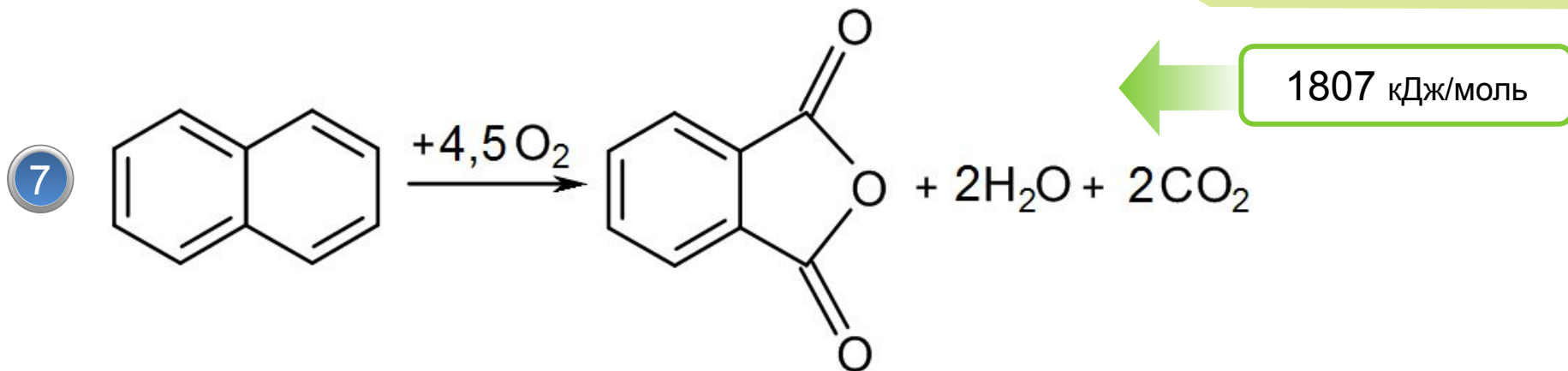
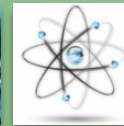
- надкислоты – $RCOOOH$
- гидропероксид водорода – H_2O_2
- органические пероксиды – $ROOH$



Тепловой эффект реакций окисления



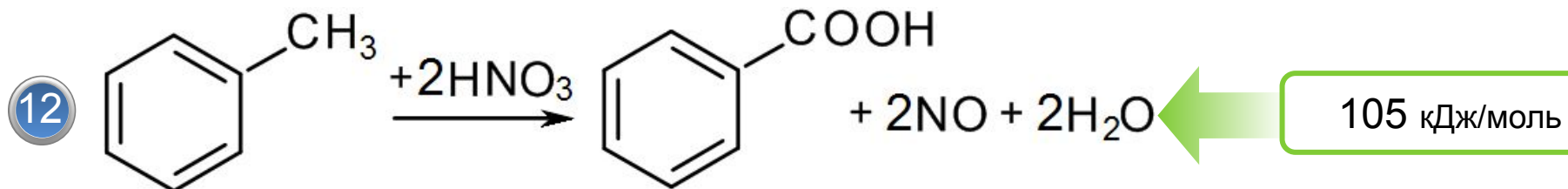
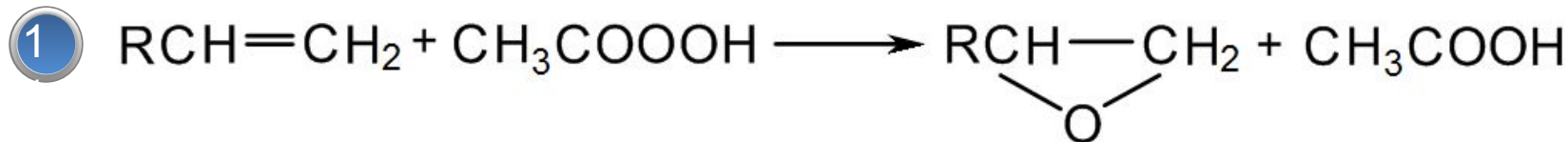
Тепловой эффект реакций окисления



Тепловой эффект реакций окисления



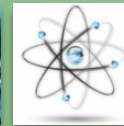
218 кДж/моль



105 кДж/моль

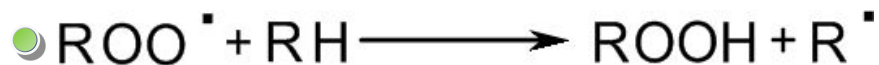
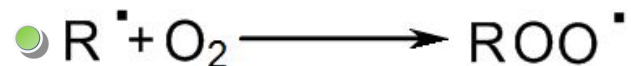


Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода

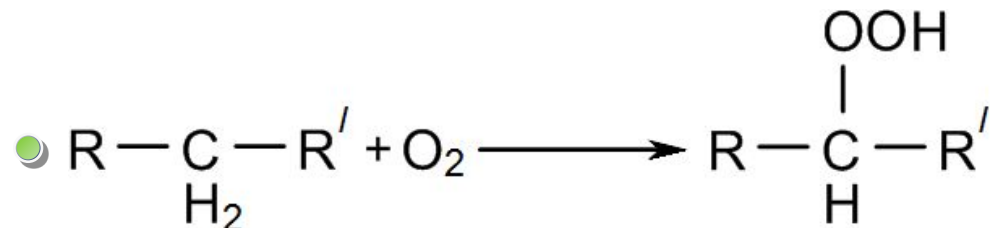


Механизм образования продуктов окисления

Образование первых молекулярных продуктов



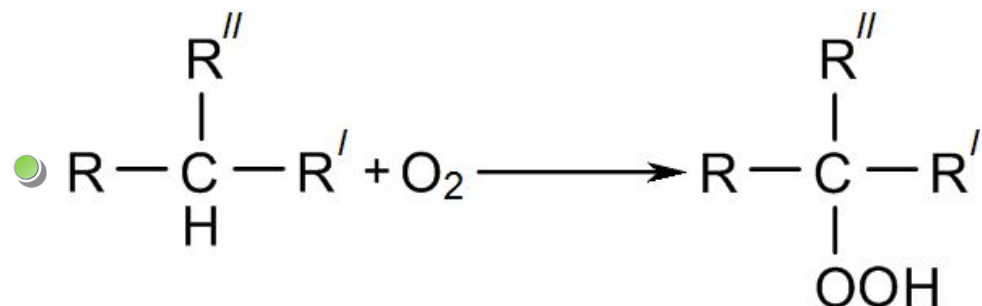
Образование вторичных гидропероксидов при окислении парафиновых углеводородов



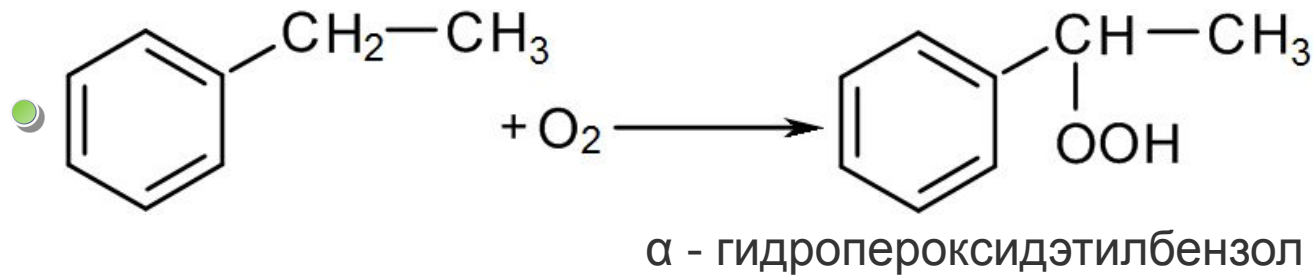
Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



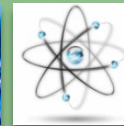
Образование третичных гидропероксидов при окислении изопарафиновых углеводородов



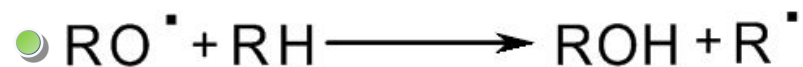
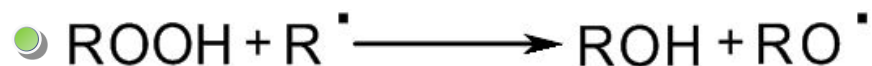
При окислении алкилароматики гидропероксидная группа занимает α -положение



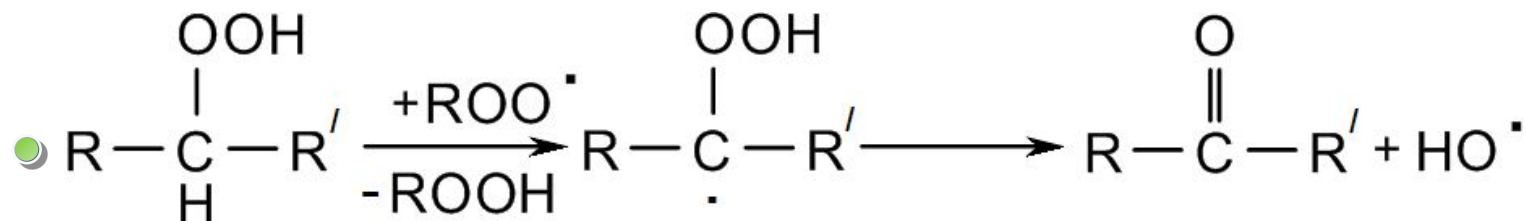
Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



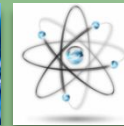
Образование спиртов



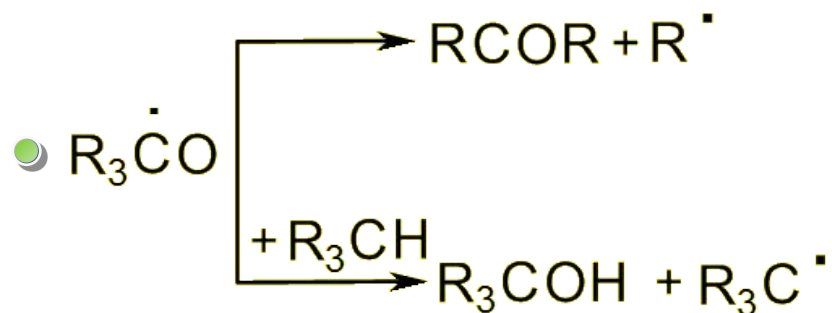
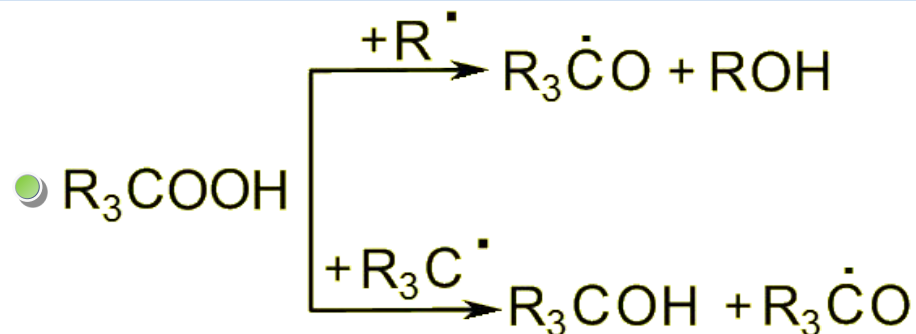
Образование кетонов



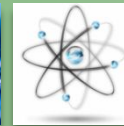
Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



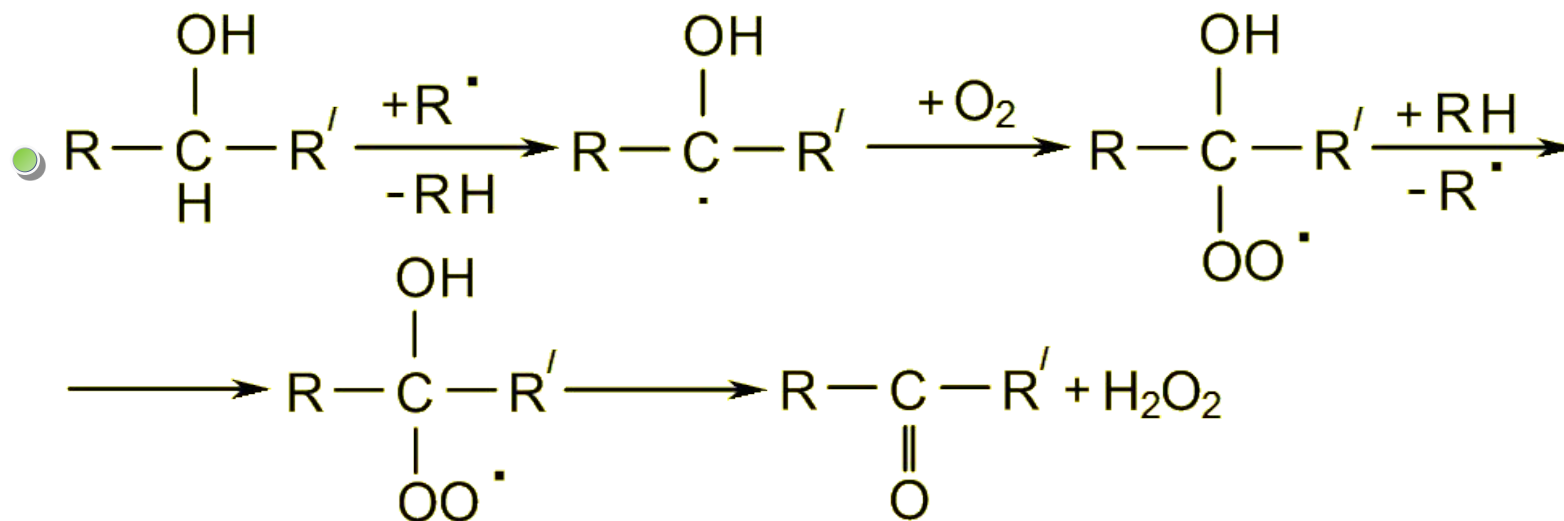
Образование спиртов и кетонов из третичных гидропероксидов



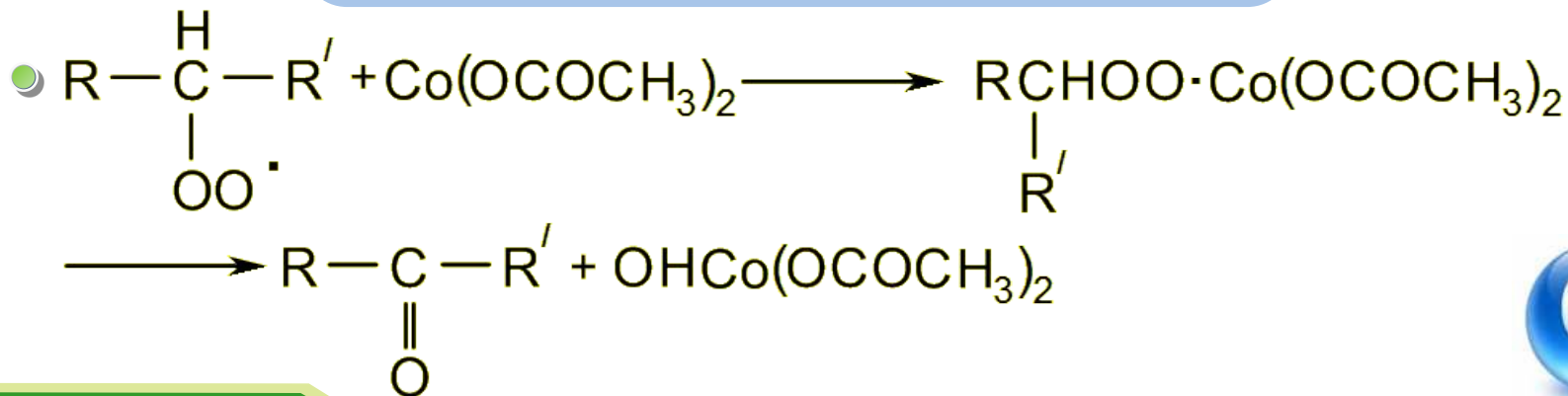
Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



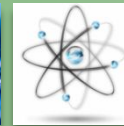
Образование кетонов из спиртов



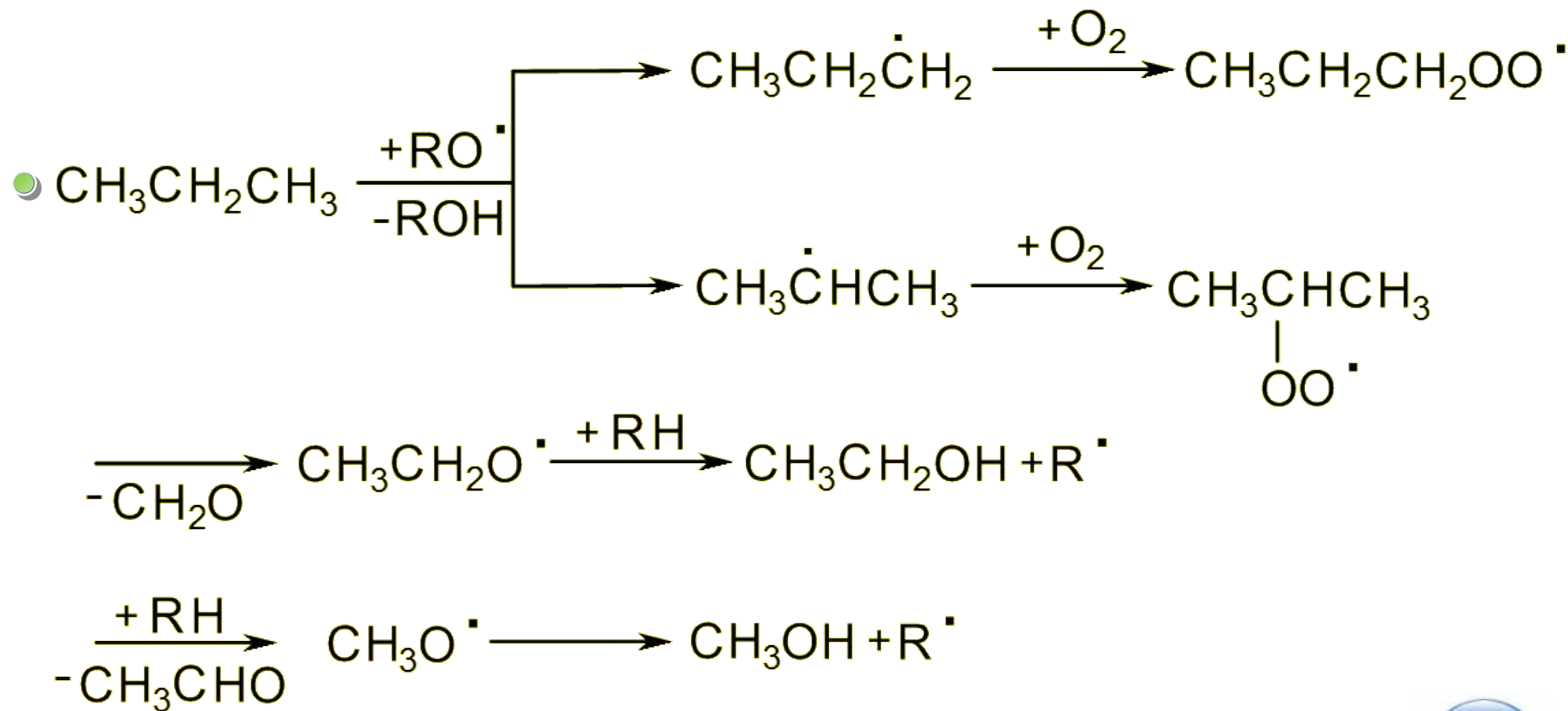
Механизм каталитического гомогенного окисления



Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



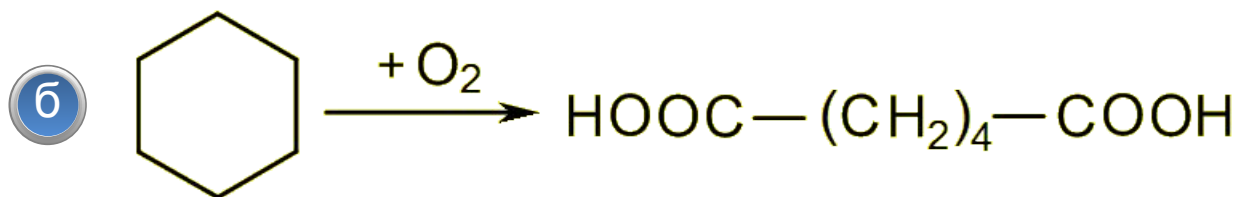
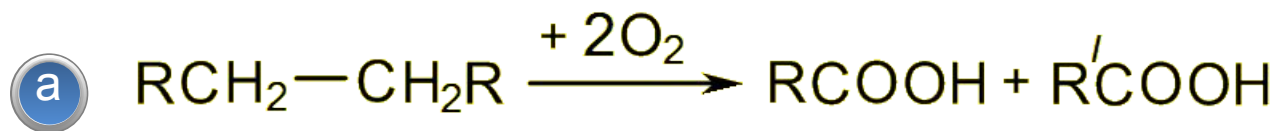
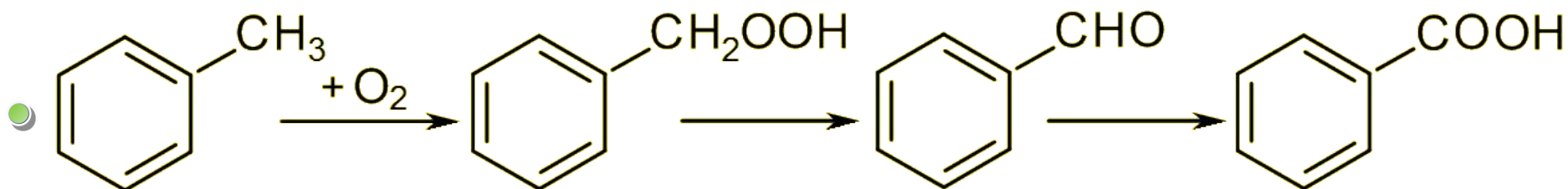
Механизм газофазного термического гомогенного окисления



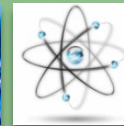
Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



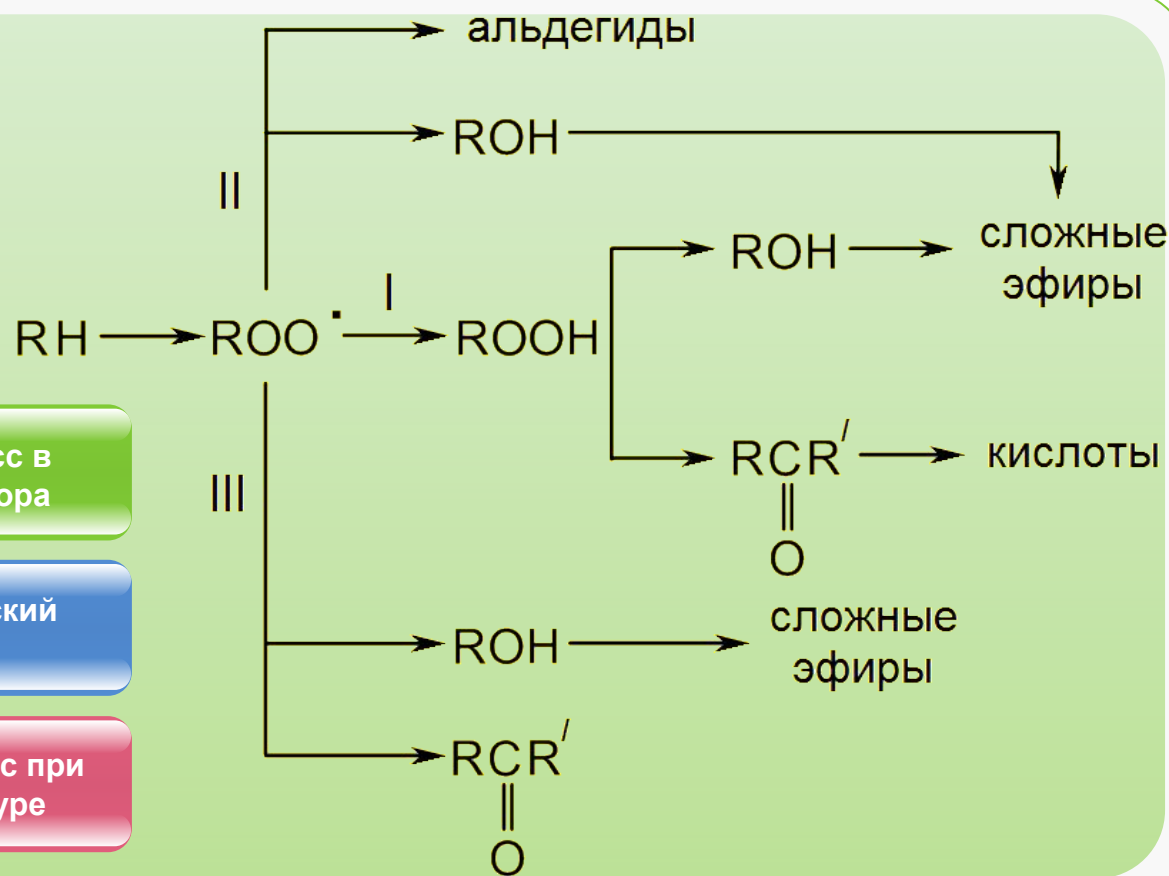
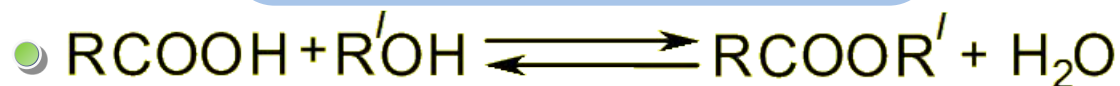
Образование карбоновых кислот



Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



Побочные продукты окисления



I

Жидкофазный процесс в
отсутствии катализатора

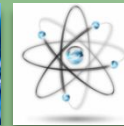
II

Газофазный термический
процесс

III

Каталитический процесс при
умеренной температуре

Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



Кинетика гомогенного окисления

Зарождение цепи

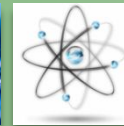
- Добавление в реакционную смесь инициаторов:
для газовой фазы – HNO_3 , NO , HBr
для жидкой фазы – нестабильные гидропероксиды
- Воздействие высокой температуры: $\text{RH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{R}^\cdot + \text{HOO}^\cdot$
- Использование катализаторов

Вырожденное разветвление цепи

- Газофазные реакции: $\text{RCHO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{RC}=\text{O}^\cdot + \text{HOO}^\cdot$
- Жидкофазные реакции: $2\text{ROOH} \longrightarrow \text{ROO}^\cdot + \text{RO}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$
- Каталитические реакции: $\text{ROOH} + \text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2 \longrightarrow$
 $\longrightarrow \text{RO}^\cdot + \text{MnOH}(\text{OCOCH}_3)_2$



Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



Кинетика гомогенного окисления

Развитие цепи

- без участия катализатора
- с участием катализатора определяющим состав продуктов

Обрыв цепи

- Газофазный процесс при столкновении радикалов со стенкой
- Жидкофазный процесс:



- Обрыв цепи на ингибиторах (примеси в сырье): $\text{R}^\bullet + \text{In} \longrightarrow \text{RIn}$
- Обрыв цепи на катализаторе в низшем валентном состоянии:



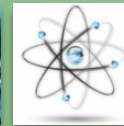
Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



Кинетика гомогенного окисления

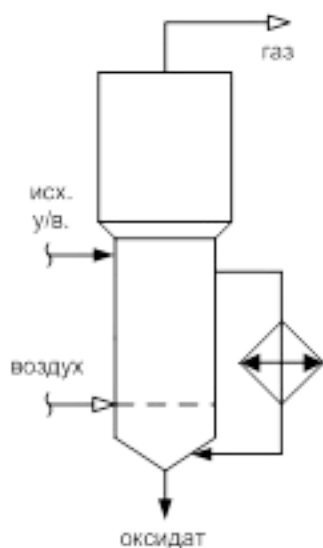


Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода

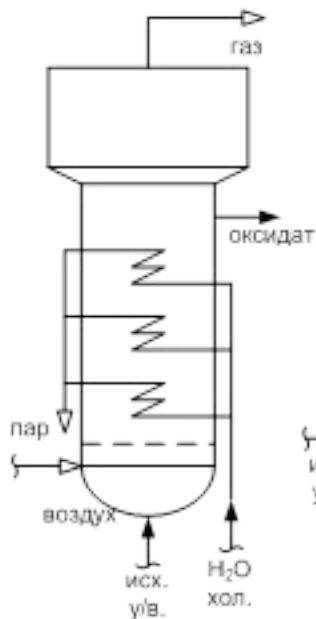


Реакторы жидкофазного окисления

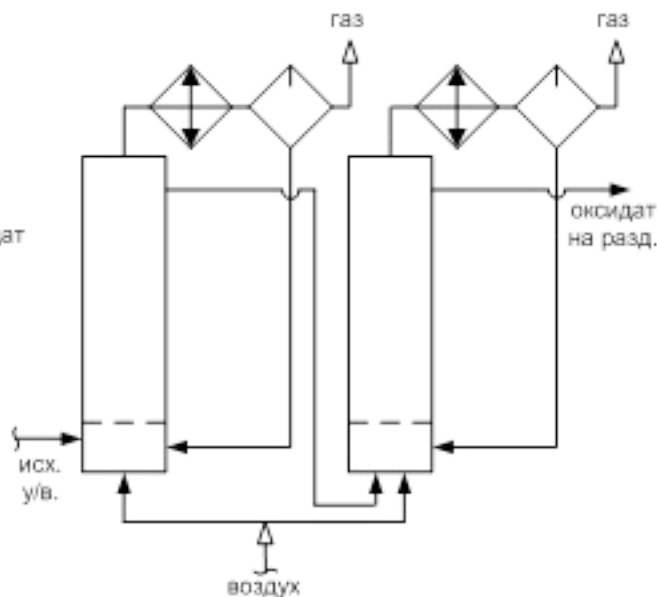
а



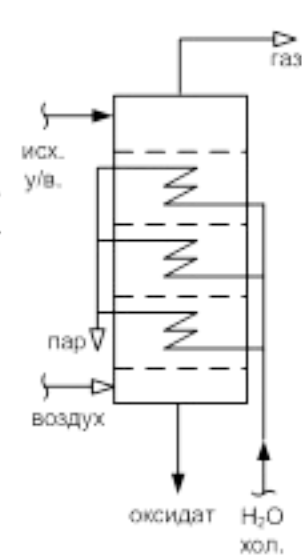
б



в



г



Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



Окисление парафиновых углеводородов

Получение спиртов и олефинов

Окисление в газовой фазе

Гомогенное окисление парафиновых углеводородов

Термическое окисление в жидкой фазе

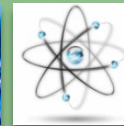
Каталитическое окисление в жидкой фазе

Получение высших спиртов

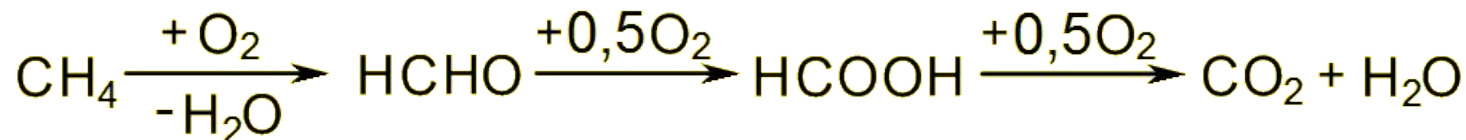
Получение карбоновых кислот



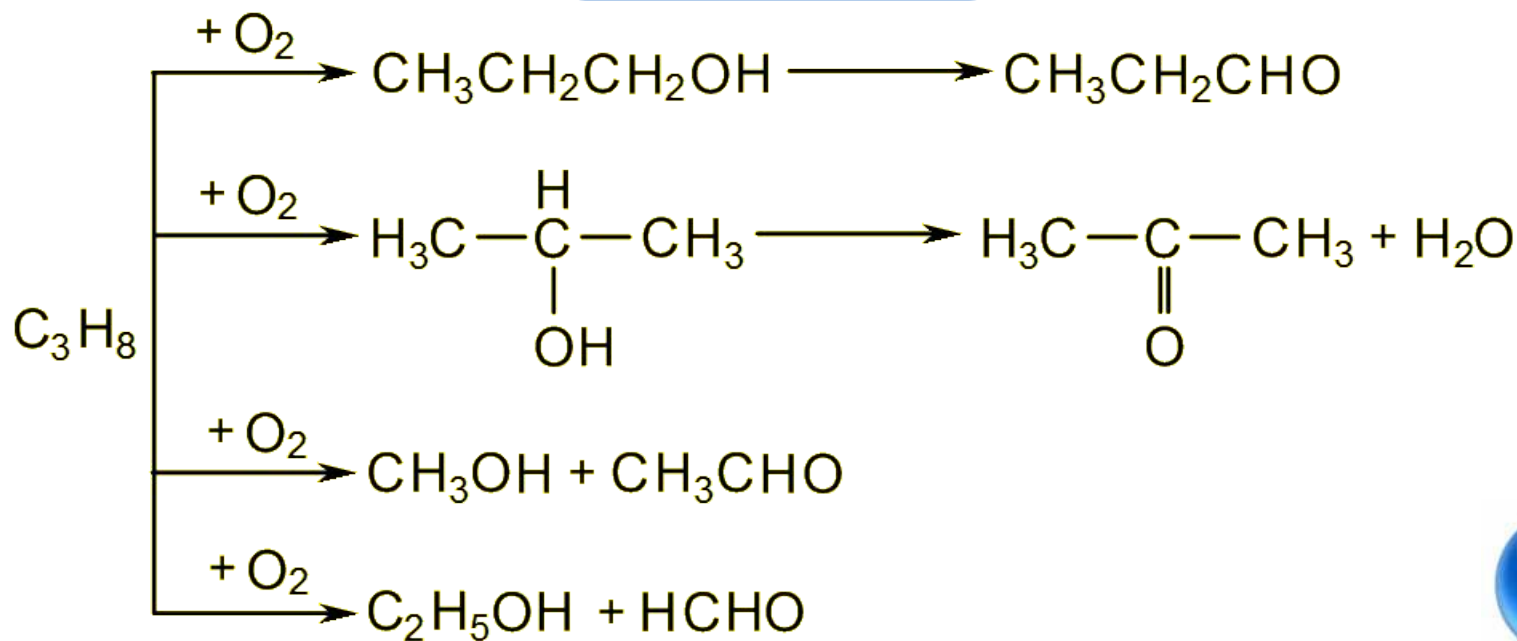
Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



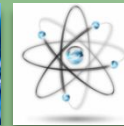
Окисление парафиновых углеводородов в газовой фазе



Окисление пропана



Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



Термическое окисление
n-парафинов в спирты

Способы
получения
ВЖС

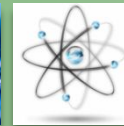
- Восстановление кашалотового жира
- Восстановление метиловых эфиров СЖК
- Выделение из вторичных неомыляемых в производстве СЖК
- Прямое окисление парафинов молекулярным кислородом (Метод Башкирова)

Пути
использова-
ния ВЖС

- Производство ПАВ
- Синтез присадок
- В растворителях
- В бумажной, текстильной и кожевенной промышленности
- Производство пластификаторов

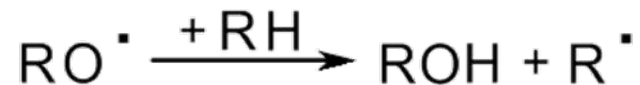
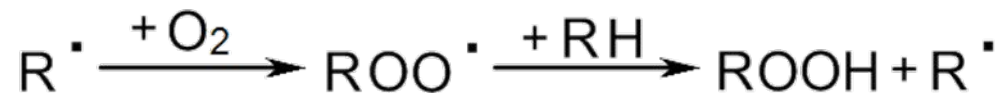


Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода

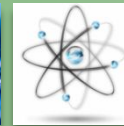


Прямое окисление n-парафинов
(Метод Башкирова)

МЕХАНИЗМ

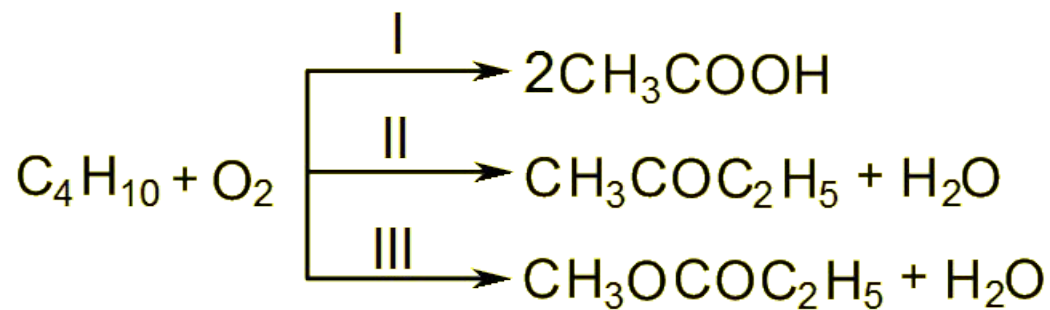


Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода

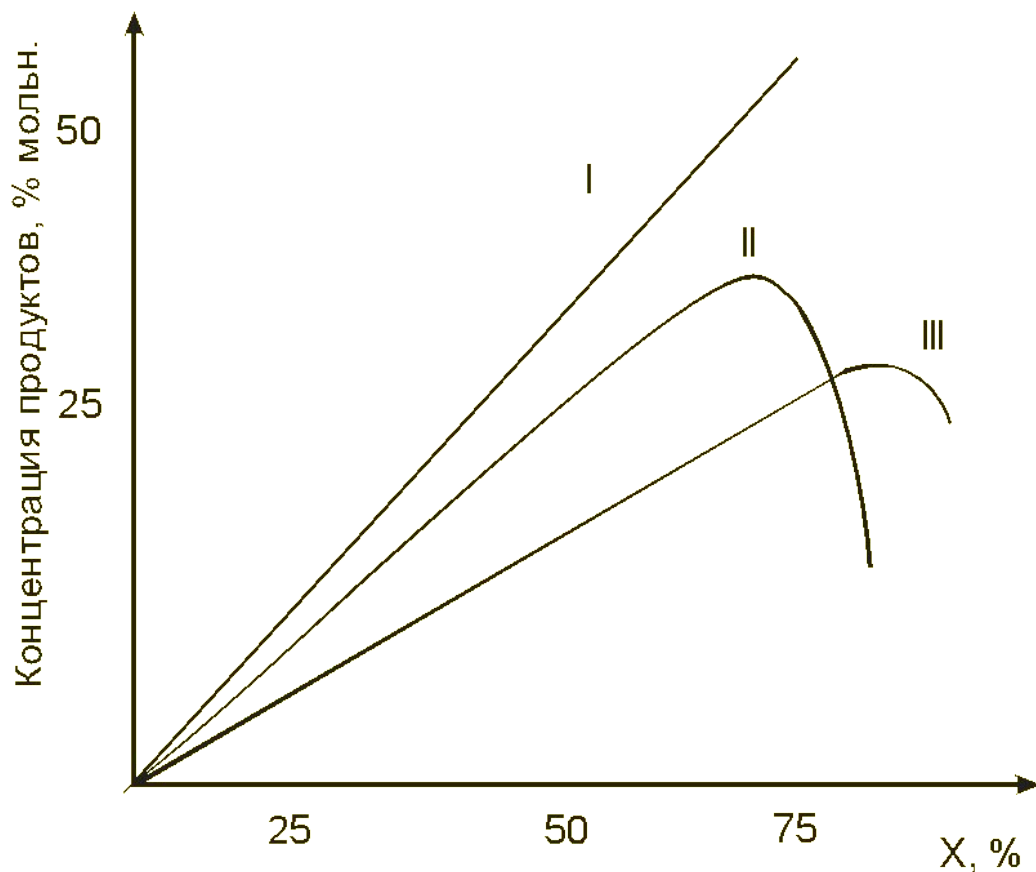
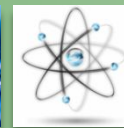


Каталитическое окисление парафинов до кислот

Жидкофазное окисление бутана



Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



I Выход кислот постоянно возрастает

II Накопление кетонов проходит через максимум

III Максимум по эфиру смещен вправо

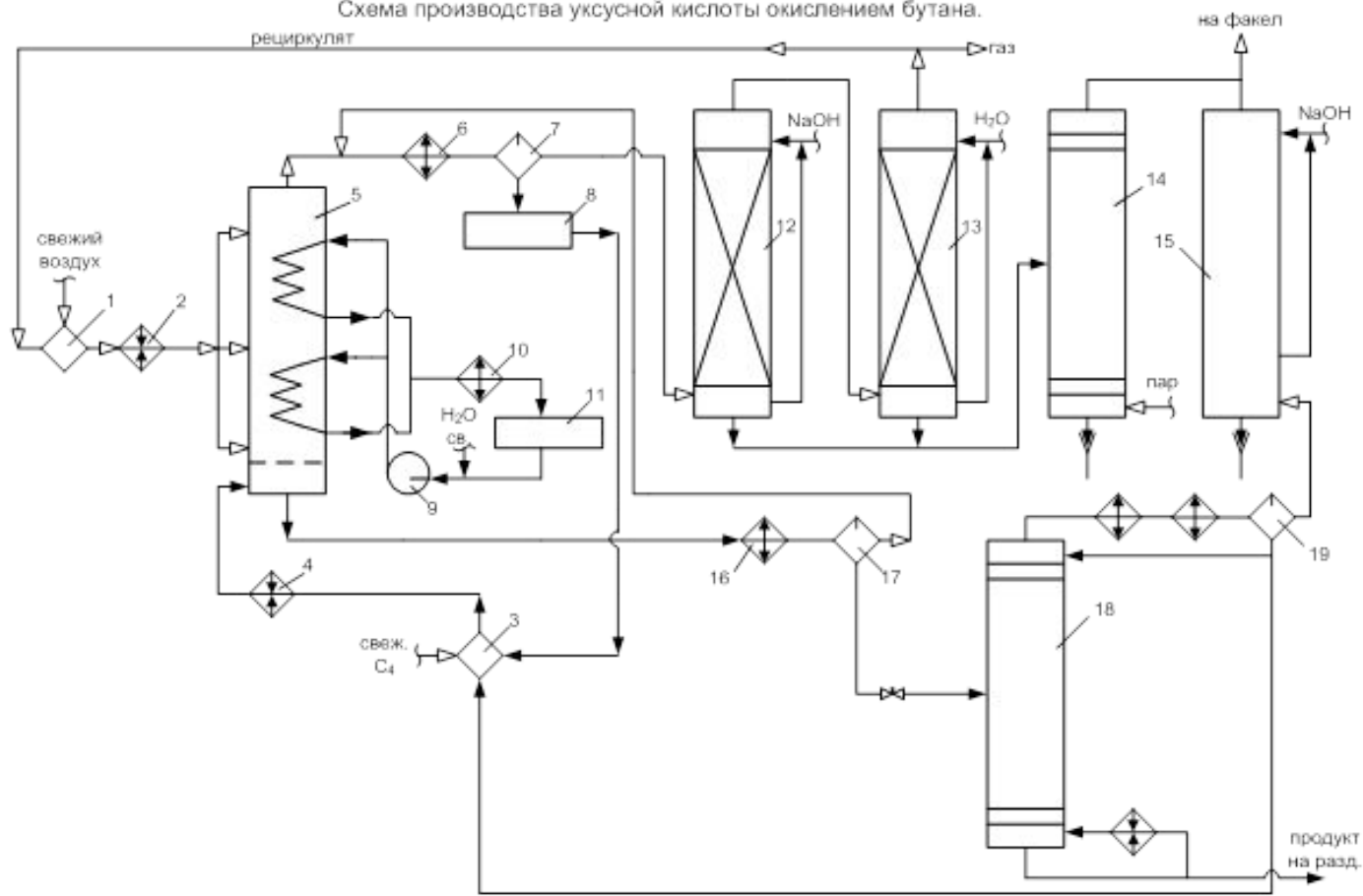


Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



Технологическая схема окисления бутана

Схема производства уксусной кислоты окислением бутана.



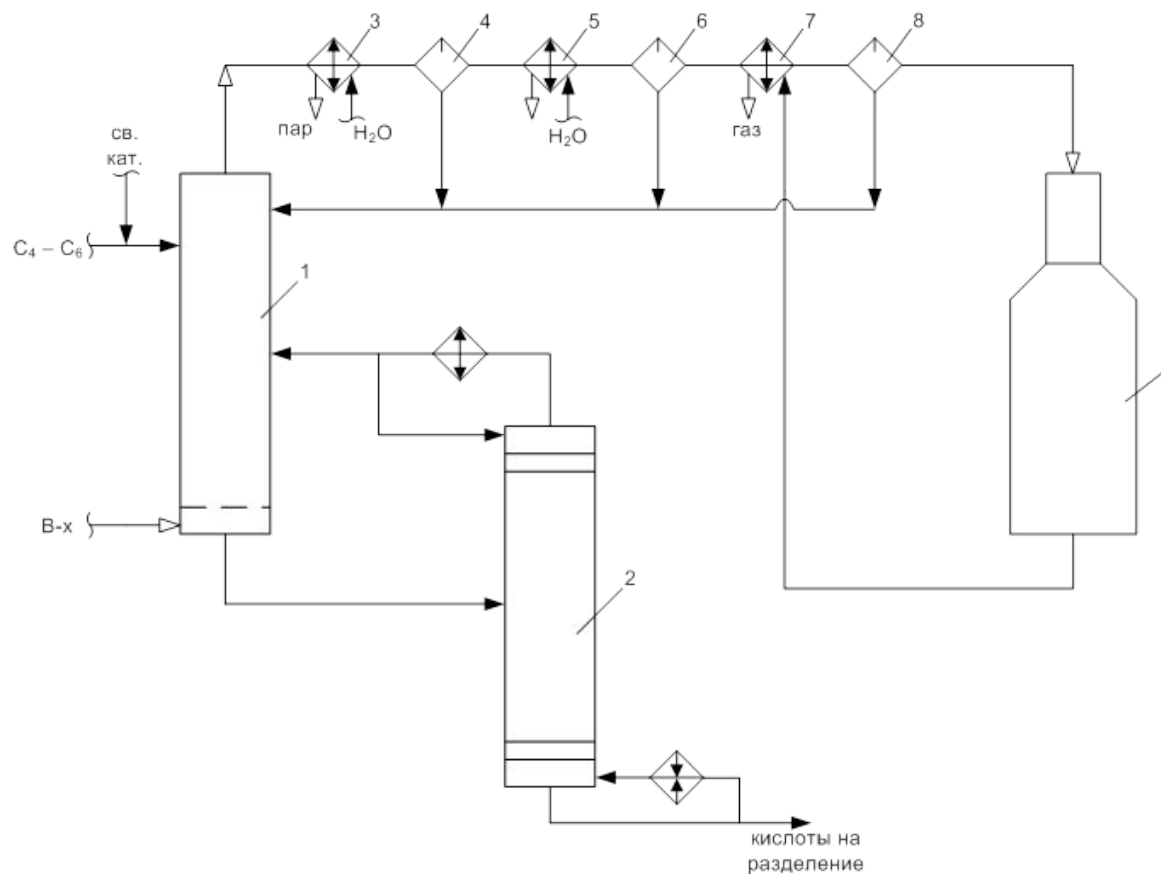
1, 3 -смесители; 2, 4 – теплообменники; 5 – окислительная колонна; 6 – система рассольных холодильников; 19, 17, 7 – сепараторы; 11, 8 – сборники; 9 – насос; 16, 10 – холодильники; 13, 12 – скрубберы; 14 – ректификационная колонна; 15 – скруббер; 18 – дебутанизатор.



Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



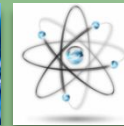
Технологическая схема окисления широкой бензиновой фракции C₅-C₈



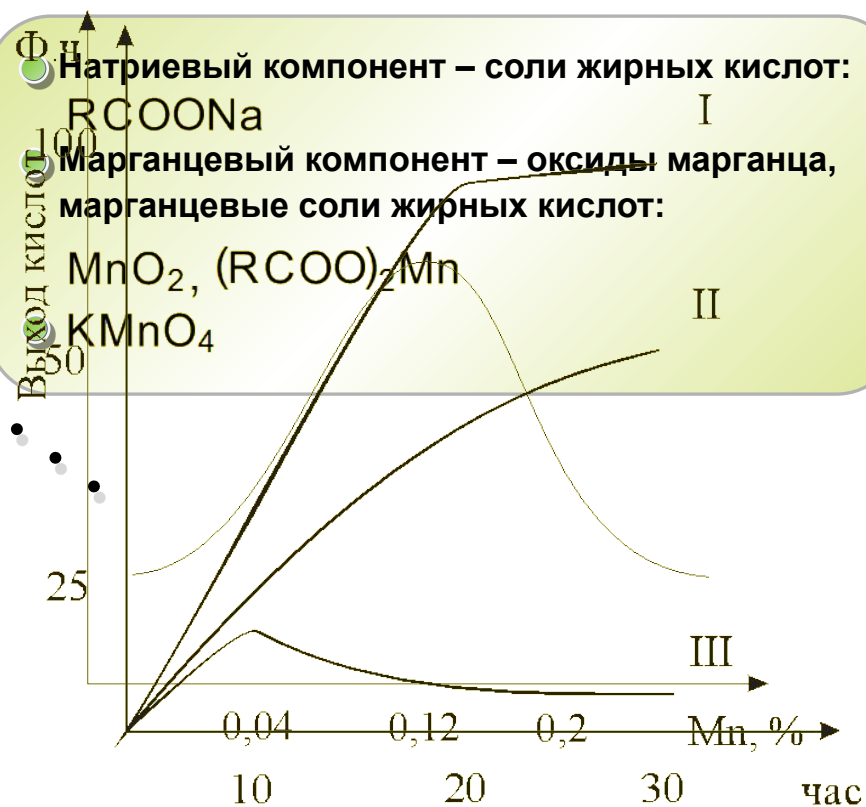
1 – окислительная колонна; 2 – ректификационная колонна; 3, 5, 7 – конденсаторы;
4, 6, 8 – сепараторы; 9 – детандер.



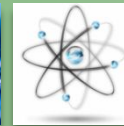
Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



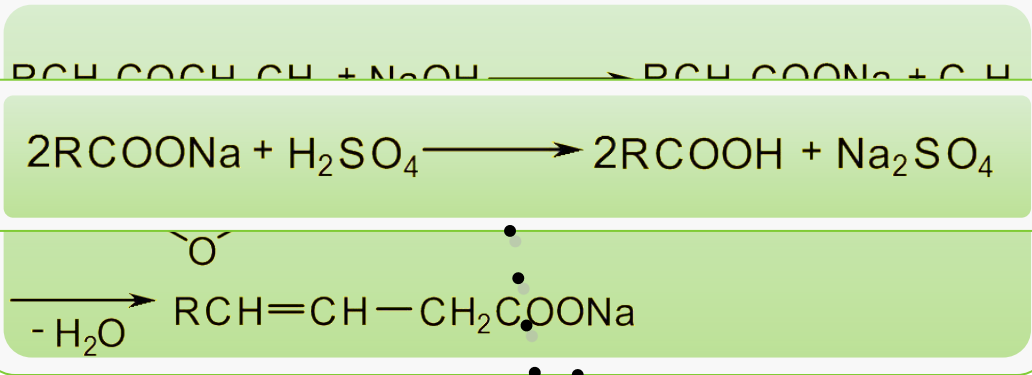
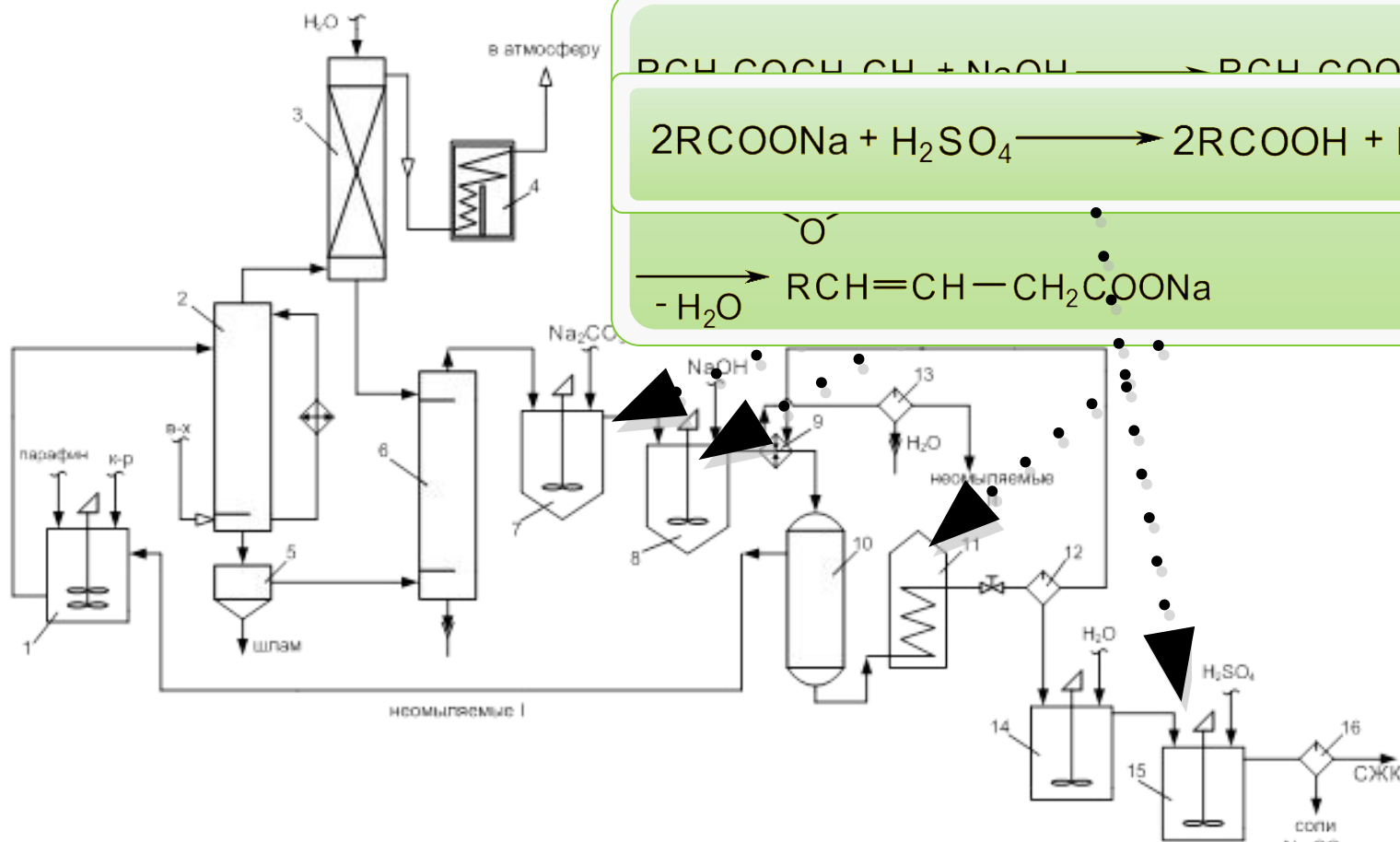
Окисление твердого парафина в СЖК



Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



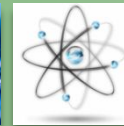
Технологическая схема производства СЖК



1 – узел приготовления окислительной шихты; 2 – реактор; 3 – скруббер; 4 – печь; 5 – шламоотделитель; 6 – промывная колонна; 7, 8 – омылители; 9 – теплообменник; 10 – автоклав; 11 – трубчатая печь; 12, 13, 16 – сепараторы; 14, 15 – смесители.

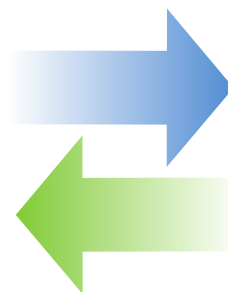


Гомогенное окисление по насыщенному атому углерода



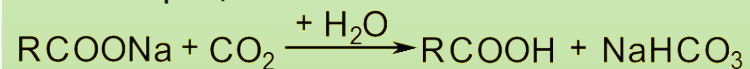
Недостатки производства СЖК

- Образование малоценного Na_2SO_4
- Периодичность
- Потеря низших кислот с промывной водой



Пути совершенствования

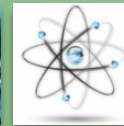
- Перевод на непрерывный процесс
- Использование углекислого газа для перевода мыла в кислоты, выделяющегося в процессе:



- Улавливание низших кислот
- Использование малоценного кубового остатка $\text{C}>20$

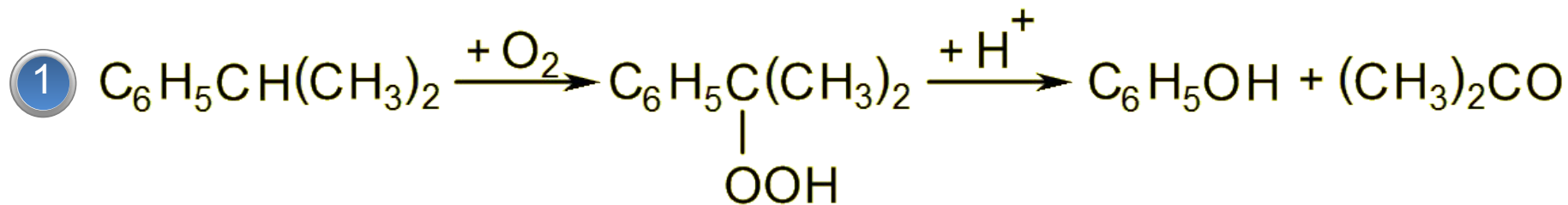


Гомогенное окисление ароматических углеводородов

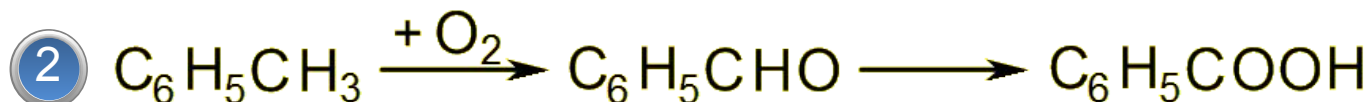


Основные реакции

Окисление алкилбензолов до гидропероксидов с их последующим кислотным разложением в фенолы и кислоты



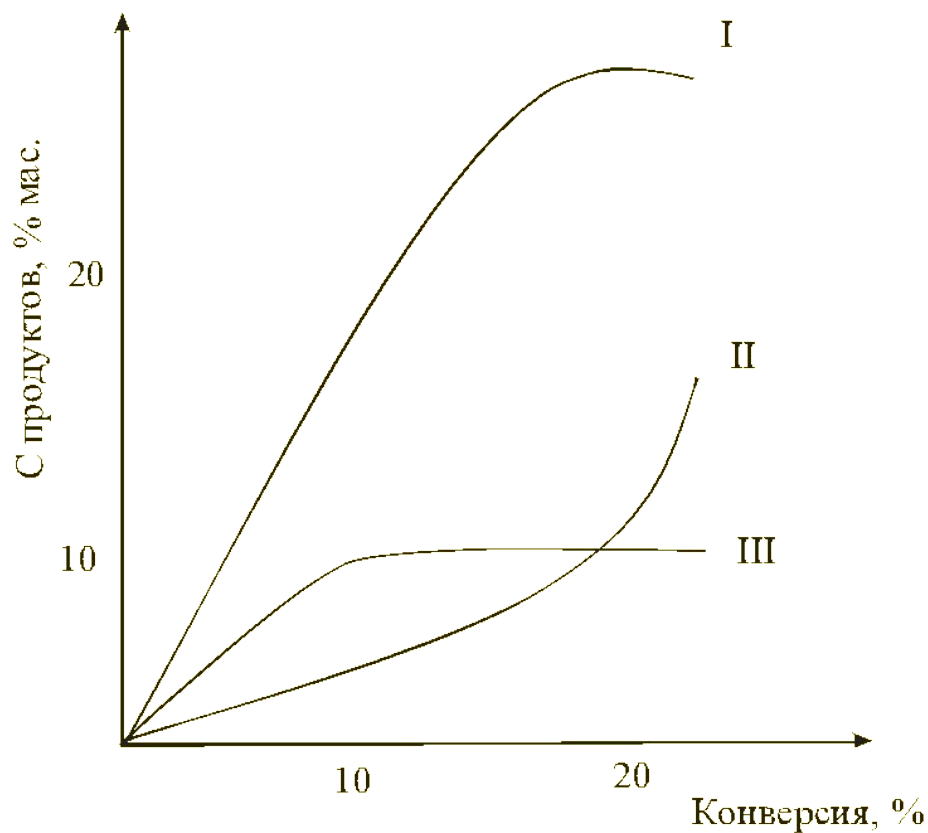
Окисление метилбензола в кислоту



Гомогенное окисление ароматических углеводородов



Накопление продуктов окисления кумола в реакционной массе



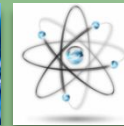
I • Гидропероксид кумола

II • Спирт (фенилкарбинол)

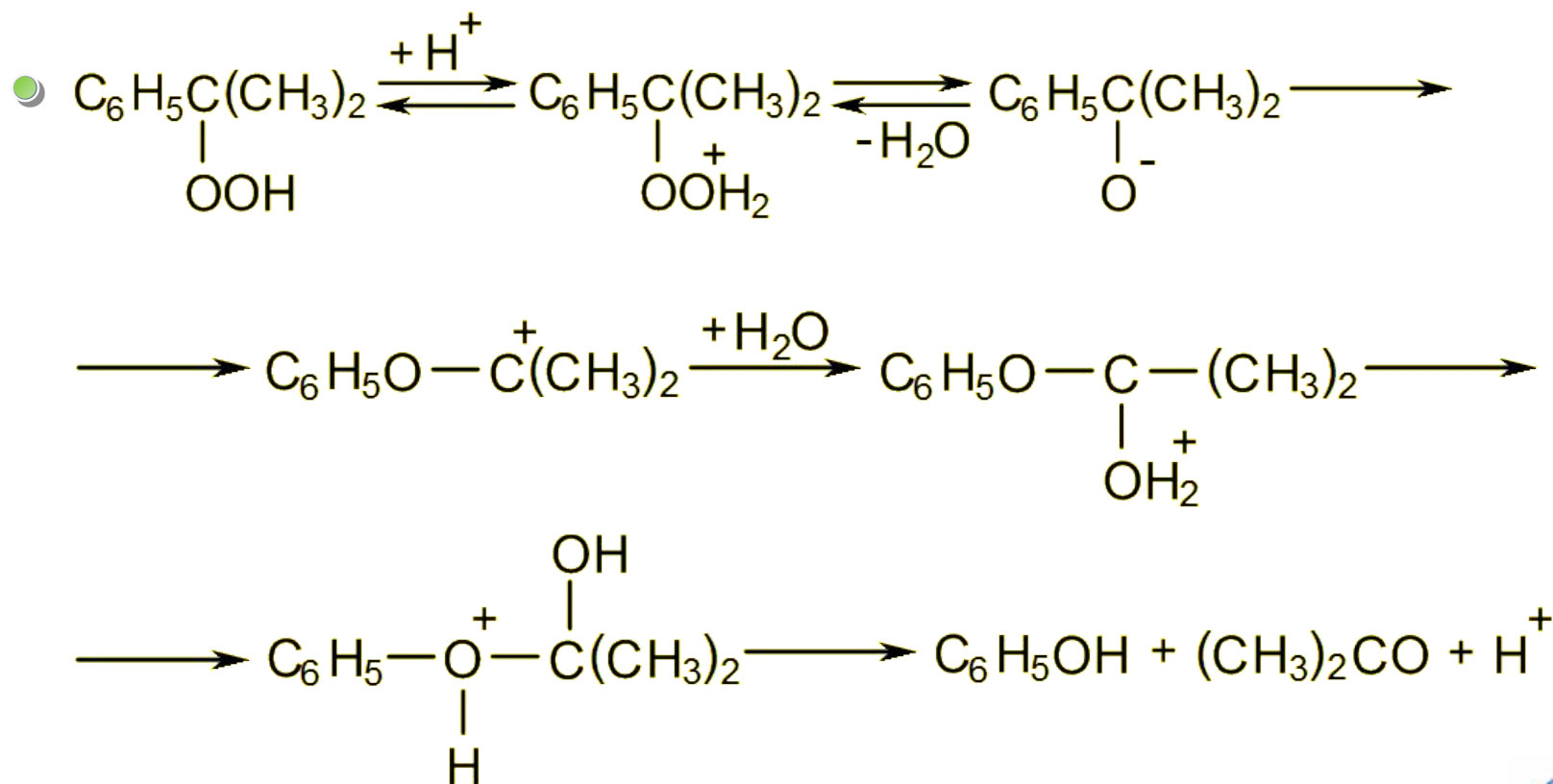
III • Кетон (ацетофенон)



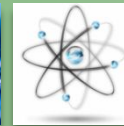
Гомогенное окисление ароматических углеводородов



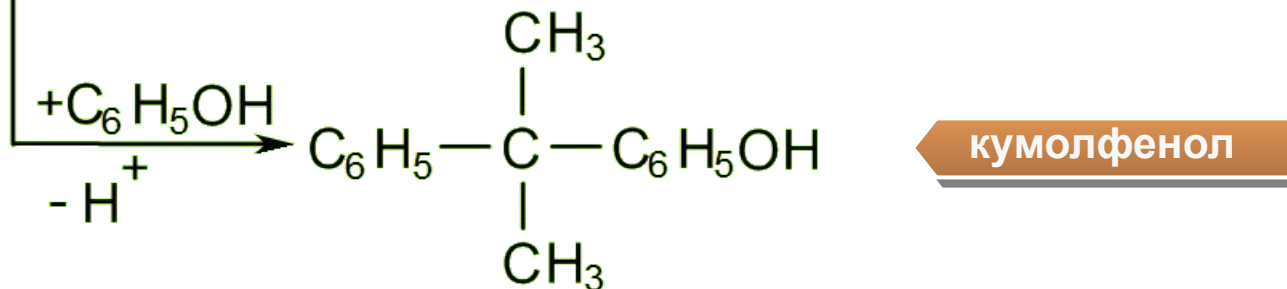
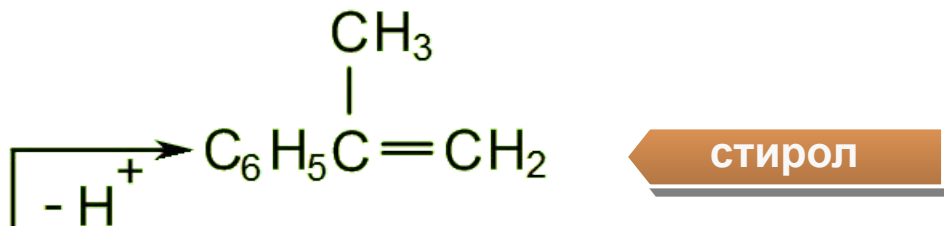
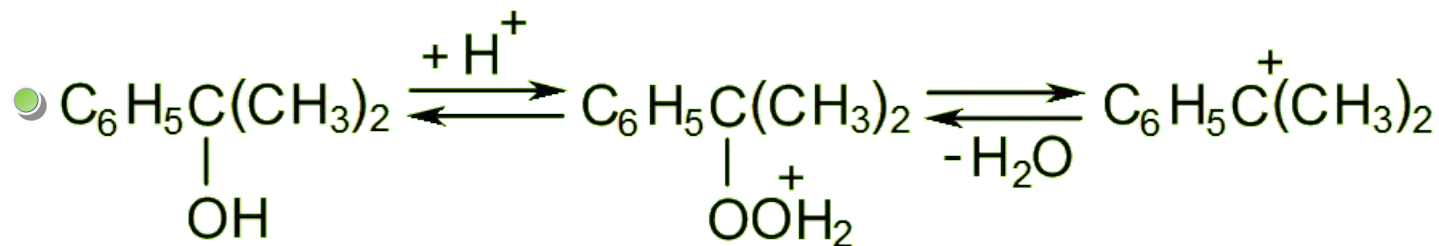
Механизм разложения гидропероксида до фенола и ацетона



Гомогенное окисление ароматических углеводородов



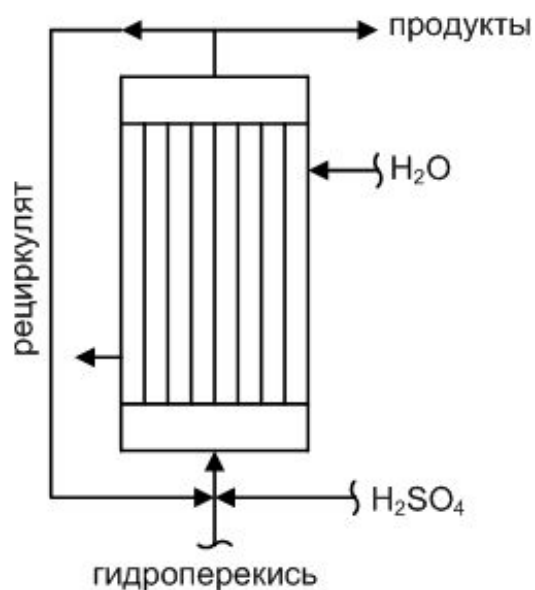
Катализ побочных продуктов



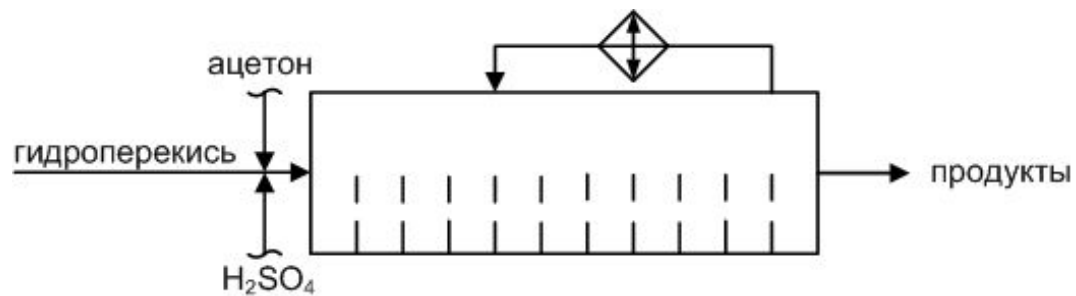
Гомогенное окисление ароматических углеводородов



Реакционные узлы разложения гидроперекиси



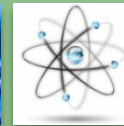
а



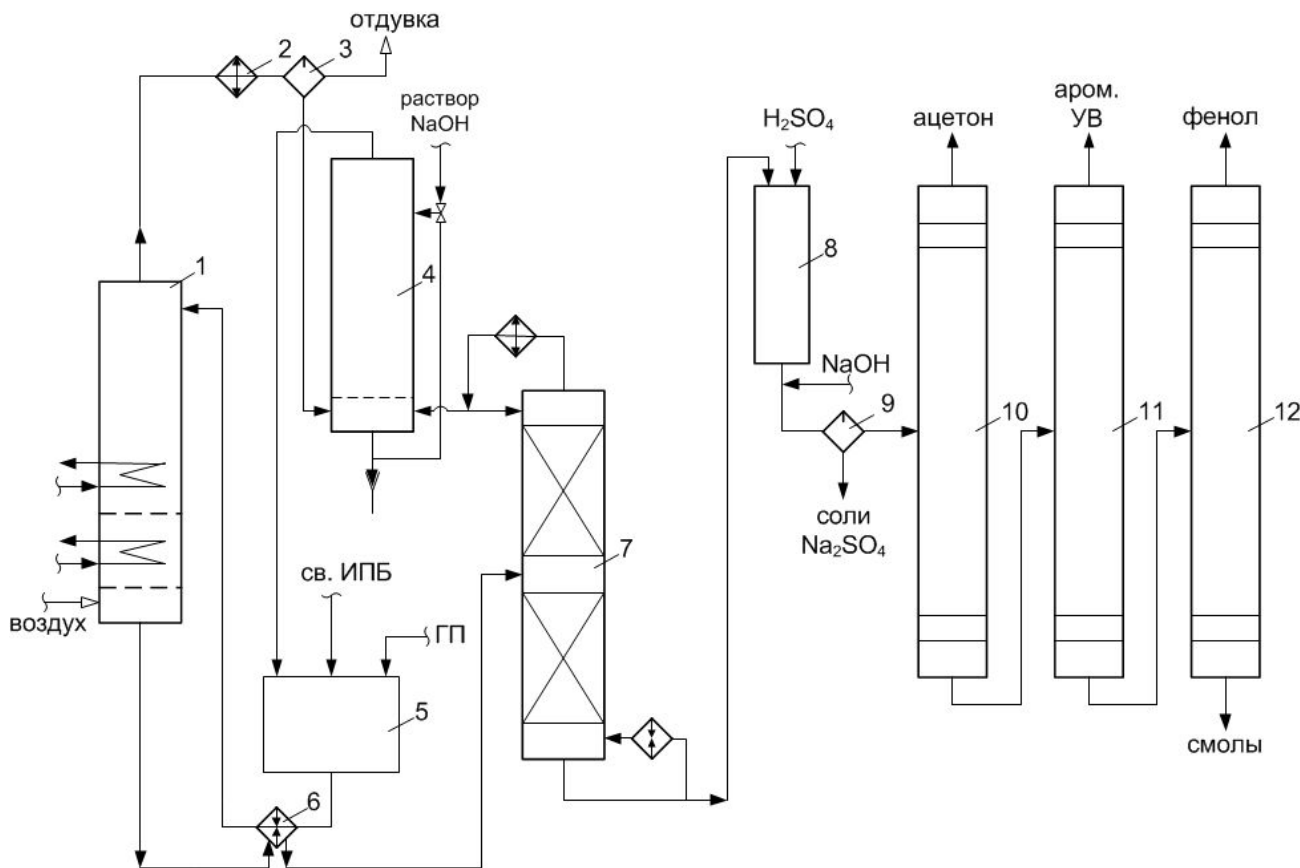
б



Гомогенное окисление ароматических углеводородов



Технологическая схема кумольного метода получения фенола и ацетона



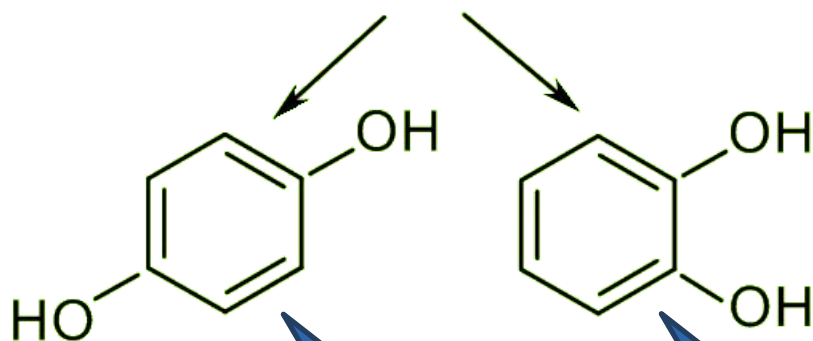
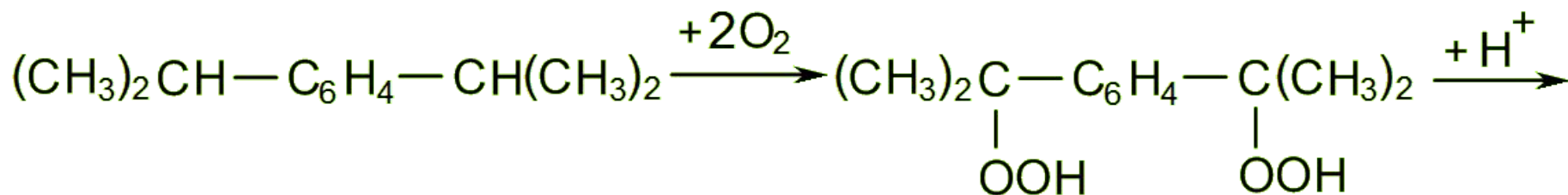
1 – окислительная колонна; 2 – холодильник; 3, 9 – сепараторы; 4 – промывная колонна; 5 – узел приготовления окислительной шихты; 6 – теплообменник; 7 – узел укрепления; 8 – узел кислотного разложения; 10, 11, 12 – ректификационные колонны.



Гомогенное окисление ароматических углеводородов



Получение гидрохинона

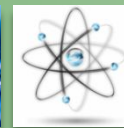


гидрохинон

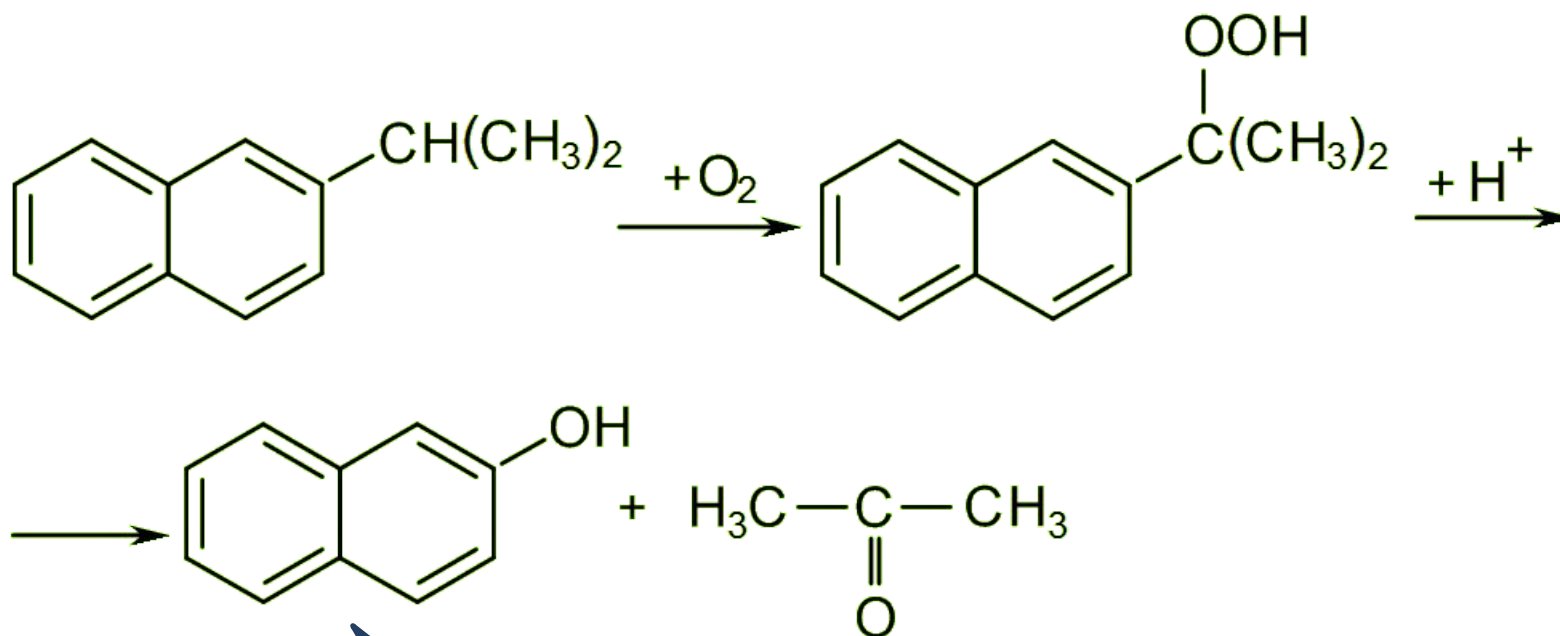
β-нафтол



Гомогенное окисление ароматических углеводородов



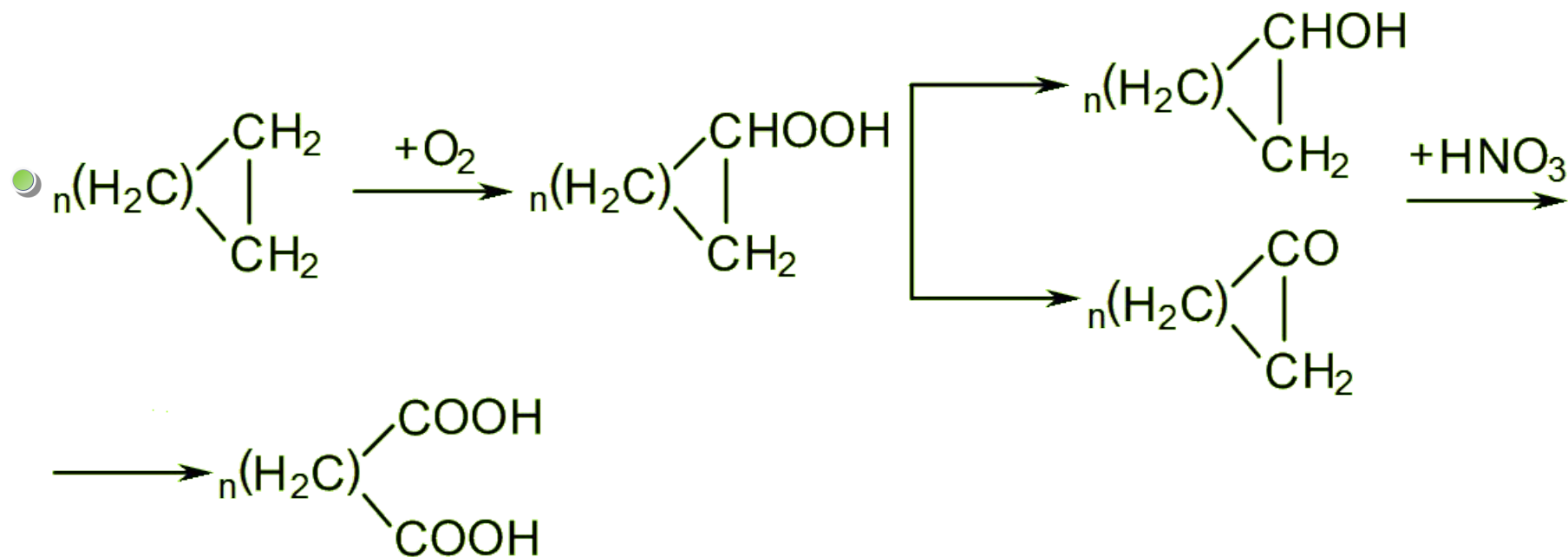
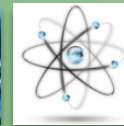
Получение резорцина



резорцин



Гомогенное окисление нафтеновых углеводородов



Гомогенное окисление нафтеновых углеводородов

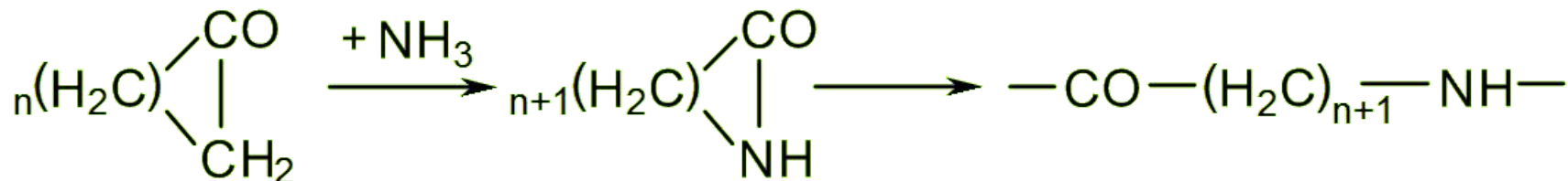


Назначение
процесса

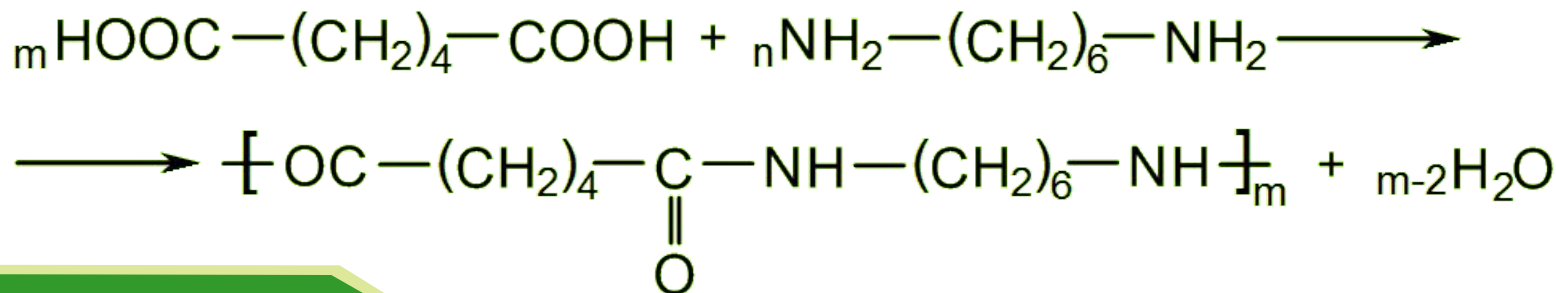
1.
Получение
циклогексанона

2.
Получение
адипиновой
кислоты

Получение полиамида из кетонов



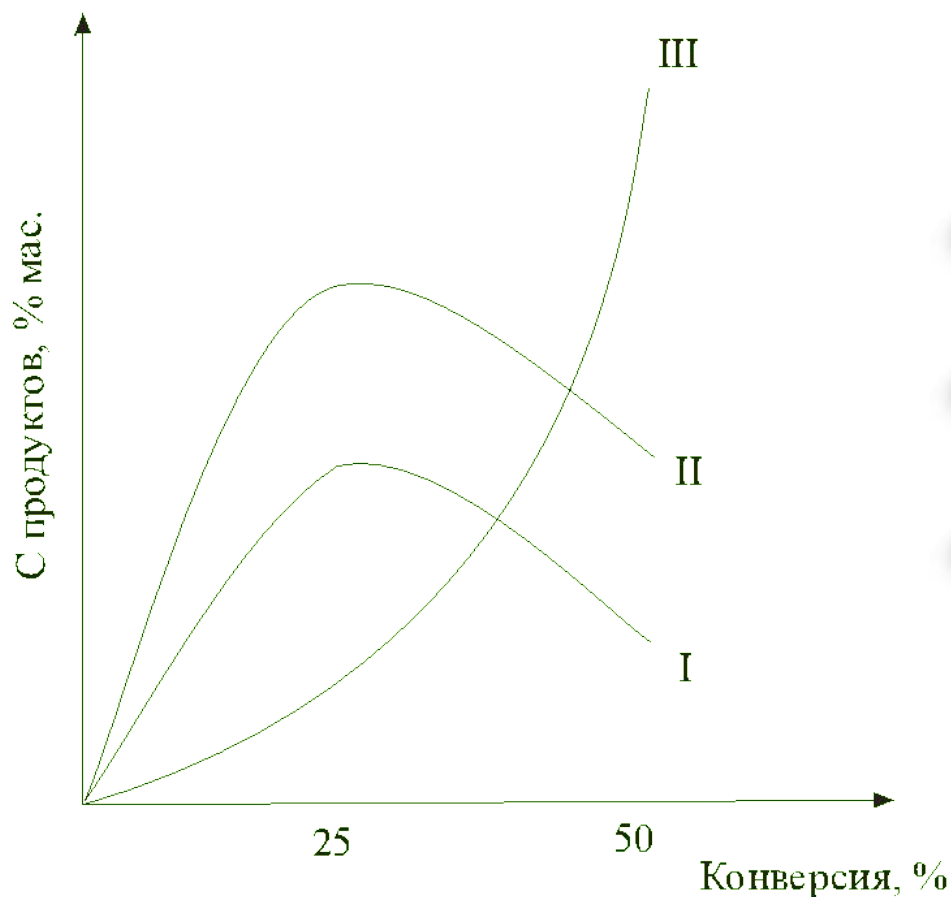
Получение капрона из адипиновой кислоты



Гомогенное окисление нафтеновых углеводородов



Накопление продуктов окисления нафтенов в реакционной массе



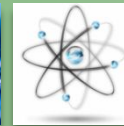
I Спирты

II Кетоны

III Кислоты



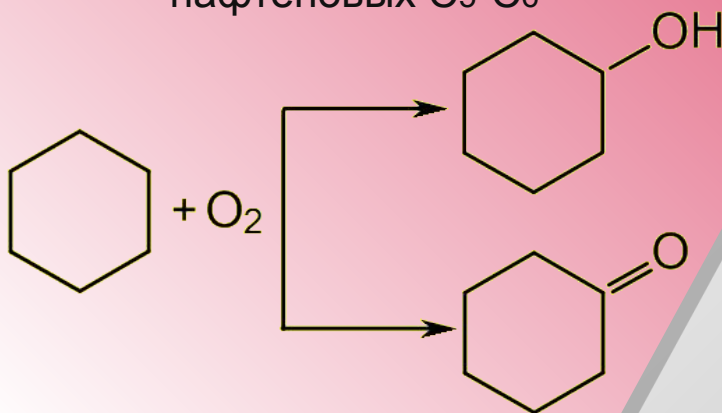
Гомогенное окисление нафтеновых углеводородов



Окисление нафтеновых в спирты и кетоны

1.

Каталитическое окисление
нафтеновых C₅-C₆

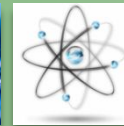


2.

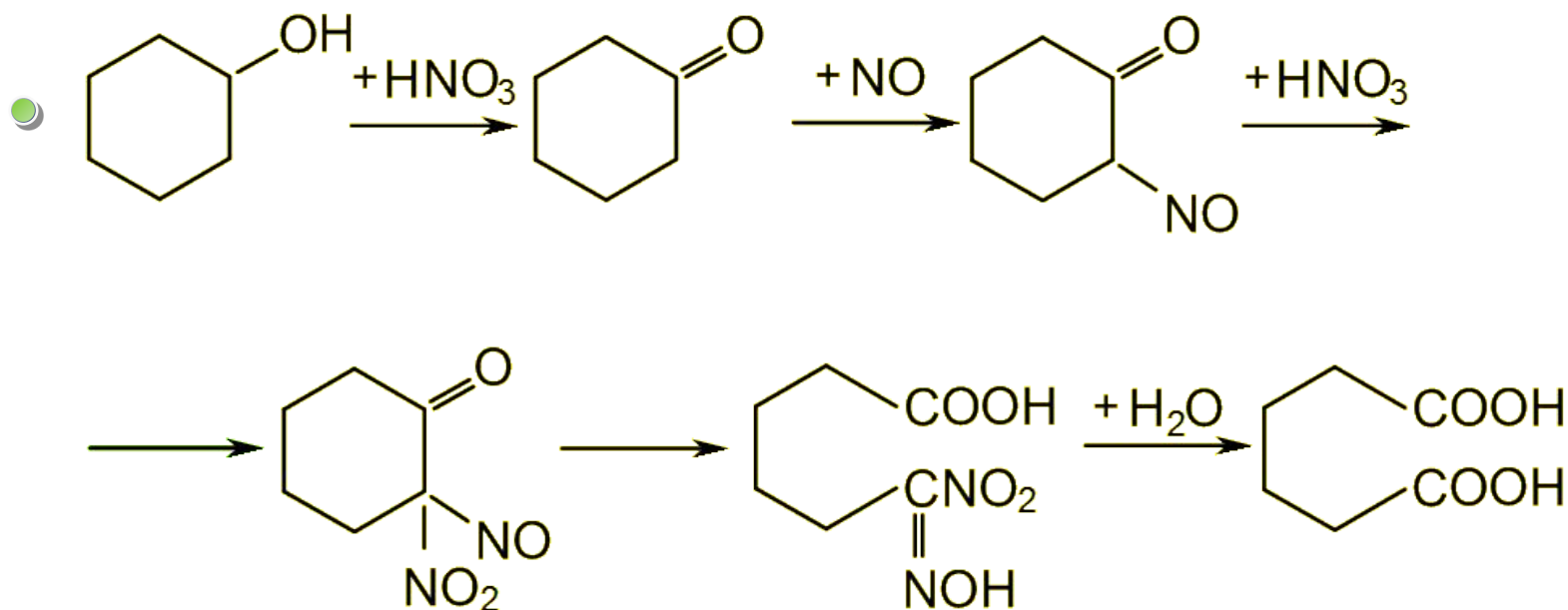
Термическое окисление
нафтеновых C₈-C₁₂



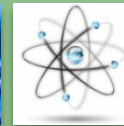
Гомогенное окисление нафтеновых углеводородов



Получение дикарбоновых кислот

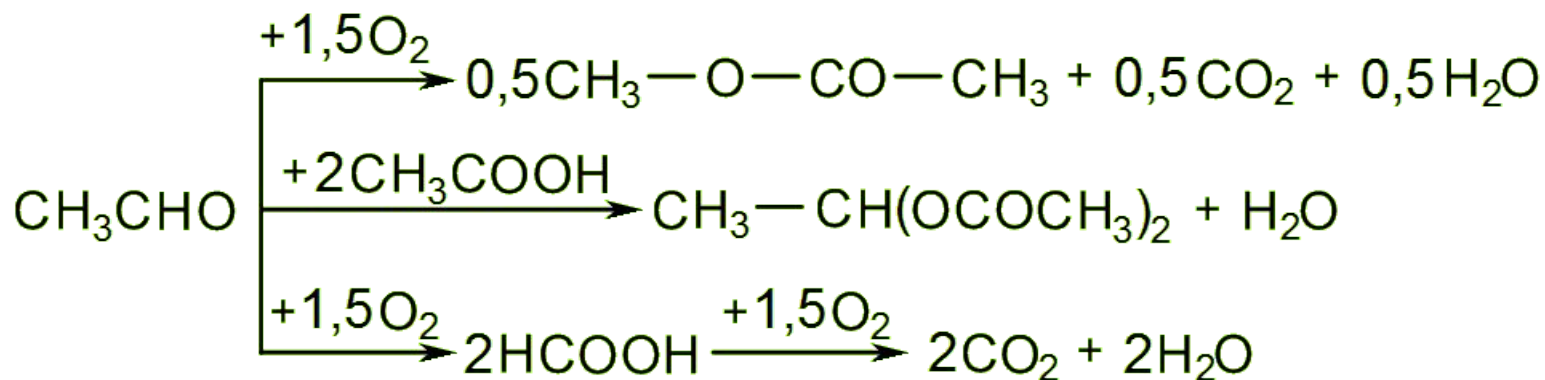


Окисление альдегидов

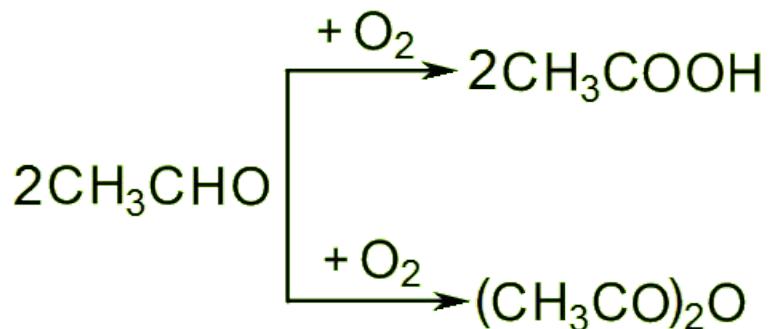


Окисление уксусного альдегида до уксусной кислоты

Образование побочных продуктов



Совмещенный синтез уксусной кислоты и уксусного ангидрида

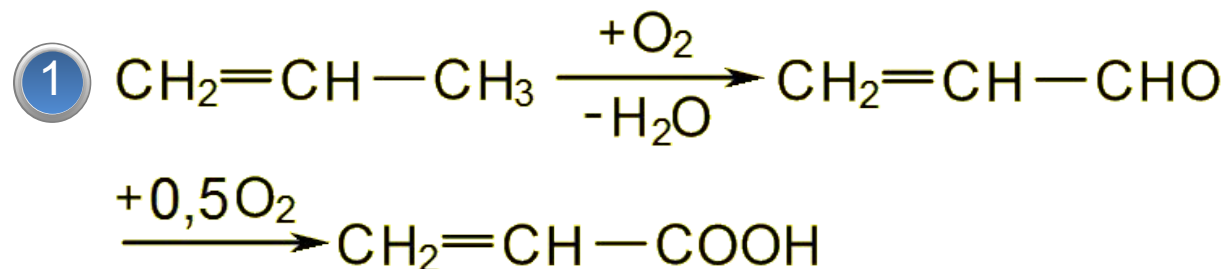


Гетерогенно-каталитическое окисление



Получаемые продукты

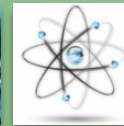
Получение акролеина, метакролеина и их кислот



Получение акрилонитрила

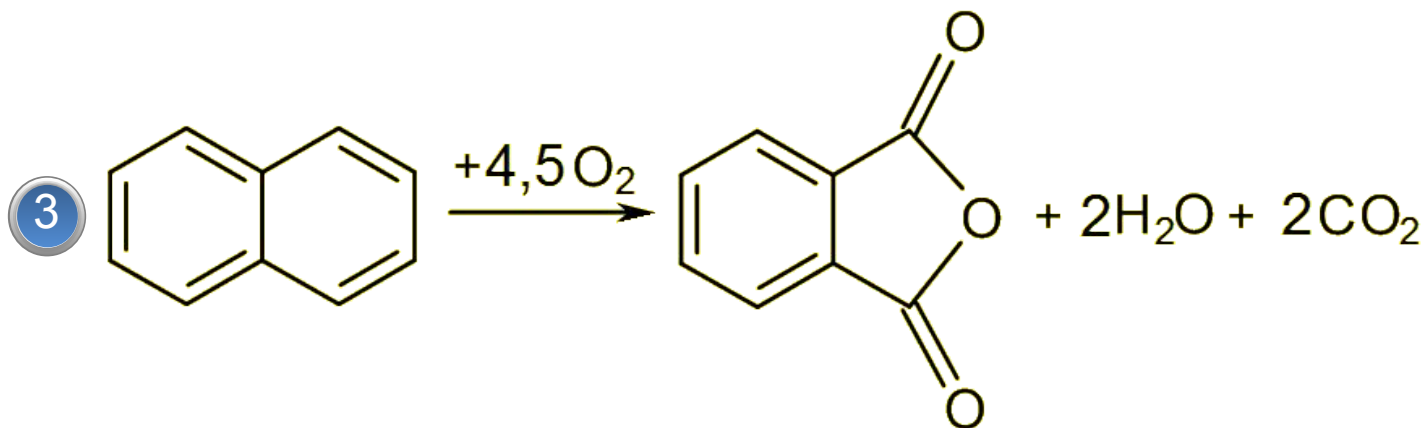


Гетерогенно-каталитическое окисление

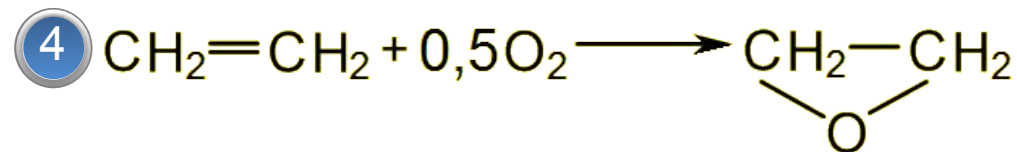


Получаемые продукты

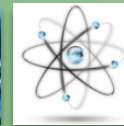
Окисление ароматических углеводородов



Получение α -оксидов



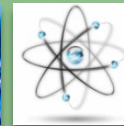
Гетерогенно-каталитическое ОКИСЛЕНИЕ



Катализ гетерогенно-каталитического окисления

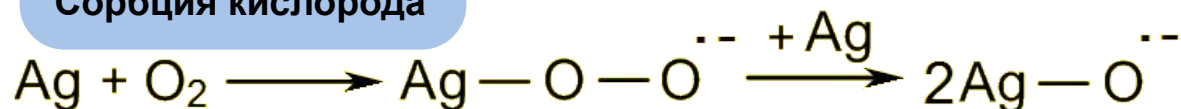


Гетерогенно-каталитическое окисление

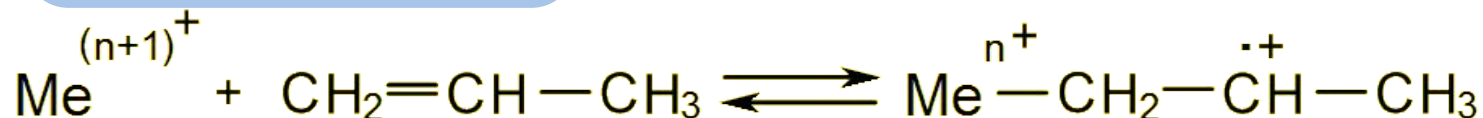


Механизм гетерогенно-каталитического окисления

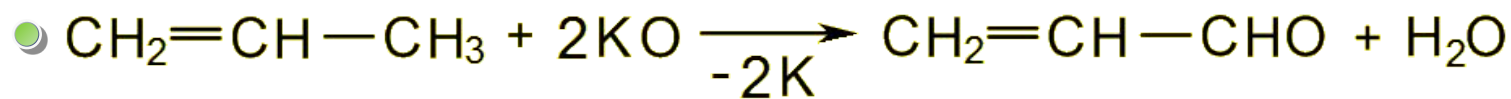
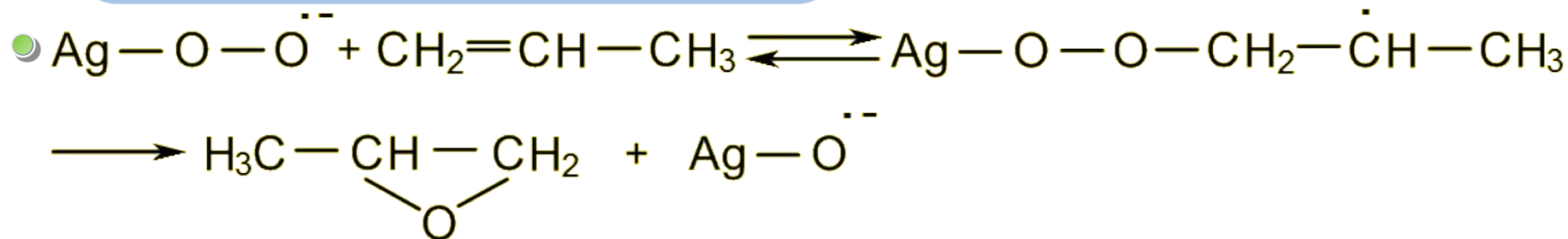
Сорбция кислорода



Сорбция углеводородов



Взаимодействие сорбированных реагентов

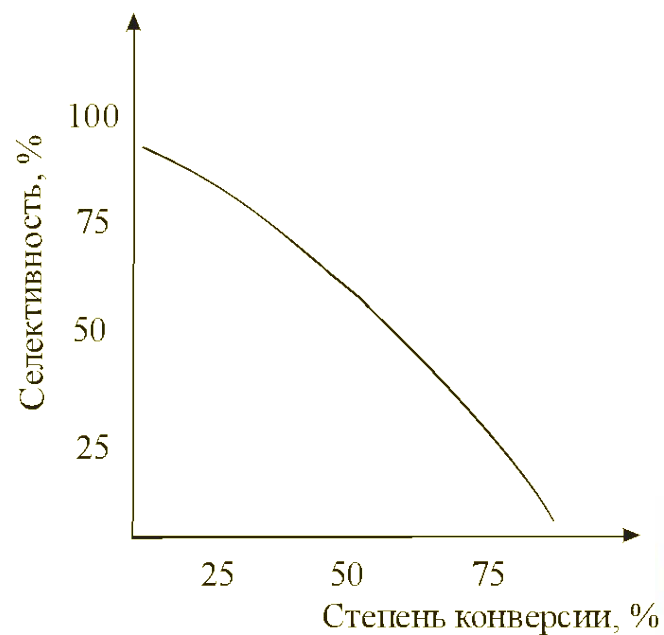
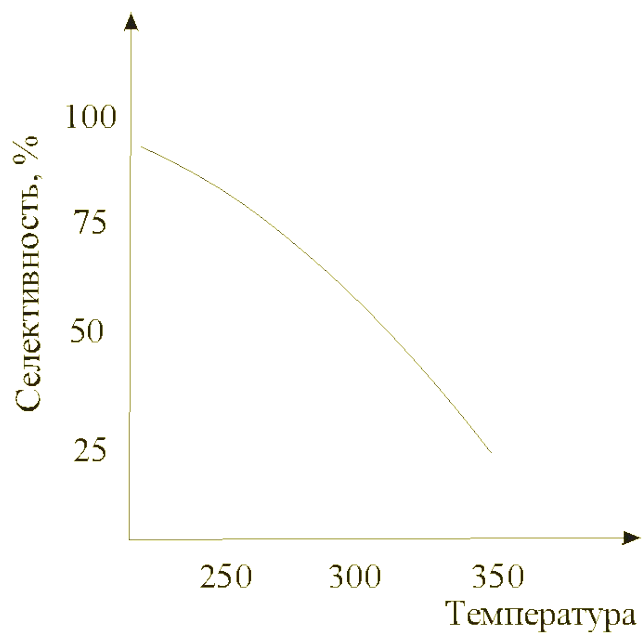
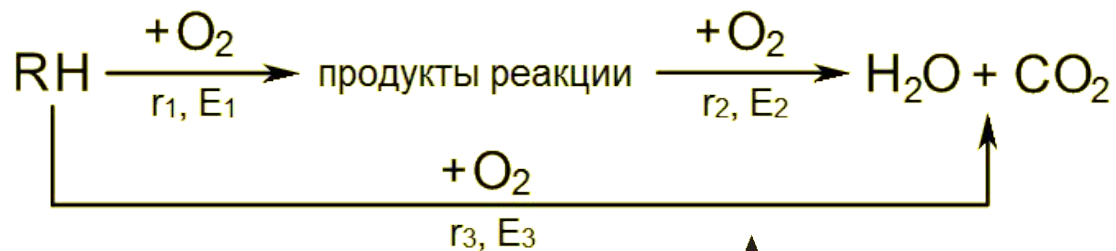


Гетерогенно-каталитическое окисление



Селективность гетерогенно-каталитического окисления

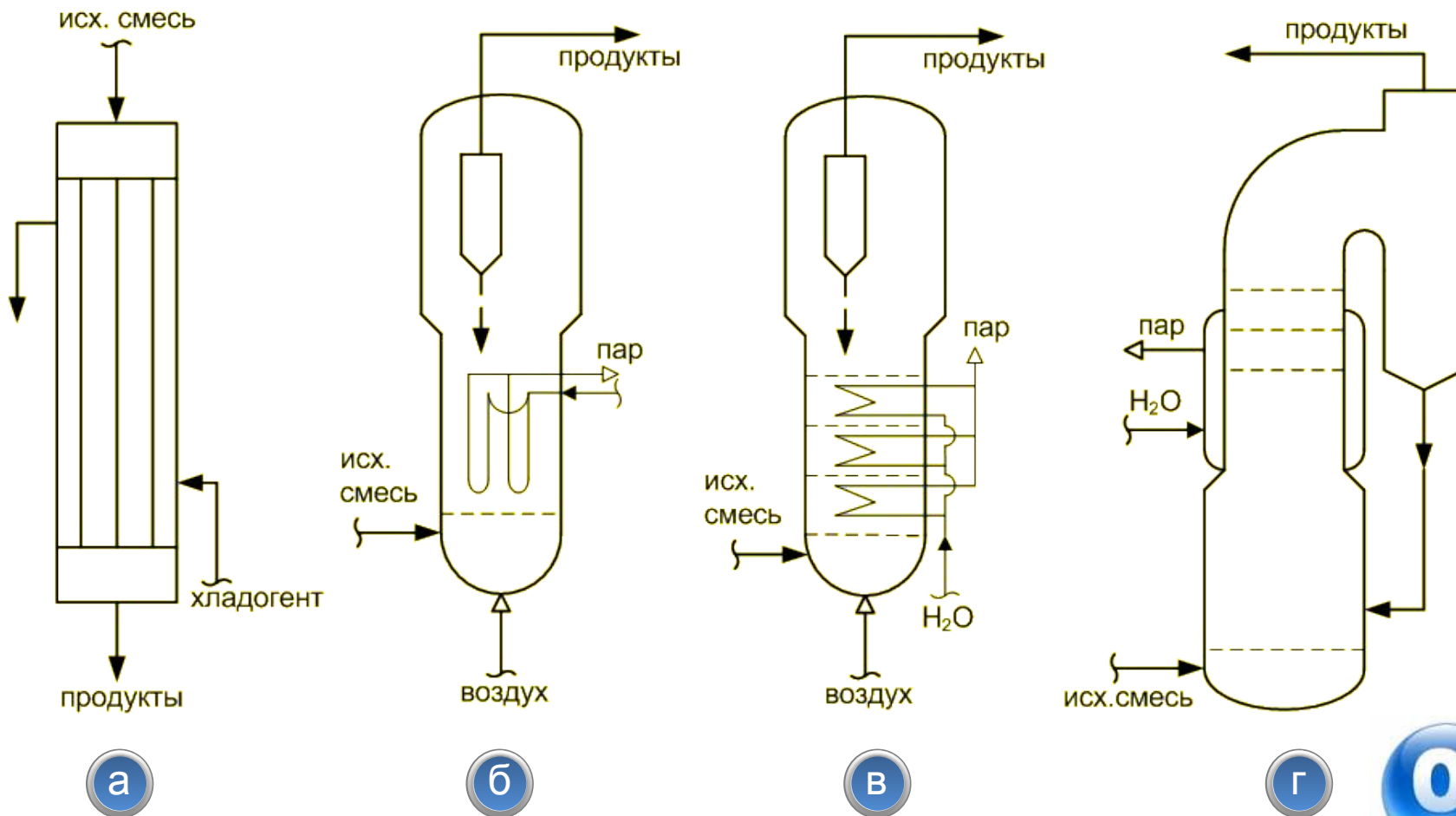
Упрощенная схема гетерогенно-каталитического окисления



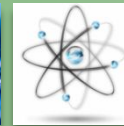
Гетерогенно-каталитическое окисление



Реакторы гетерогенно-каталитического окисления

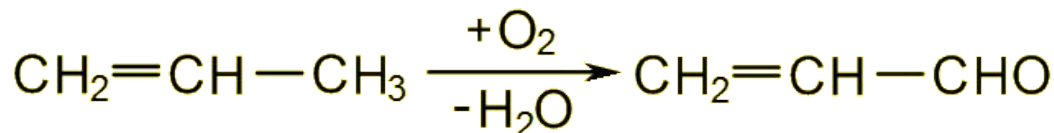


Гетерогенно-каталитическое ОКИСЛЕНИЕ

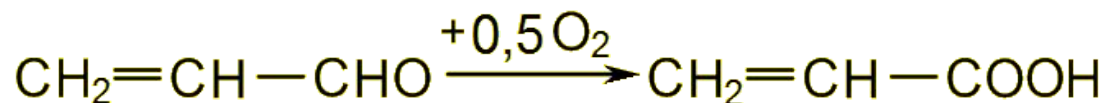


Окисление олефинов по насыщенному углеродному атому с сохранением двойной связи

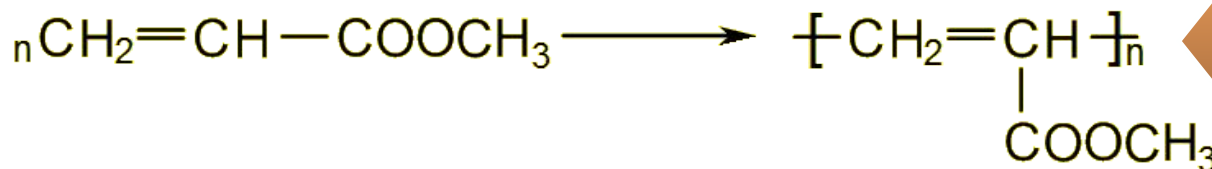
Получаемые продукты



акролеин



акриловая кислота



полиметилметакрилат
(оргстекло)

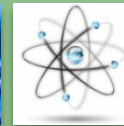
Cu_2O (0,1-1,5%) на
 Al_2O_3 или бронзе

КАТАЛИЗАТОРЫ

$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$,
промотор - теллур

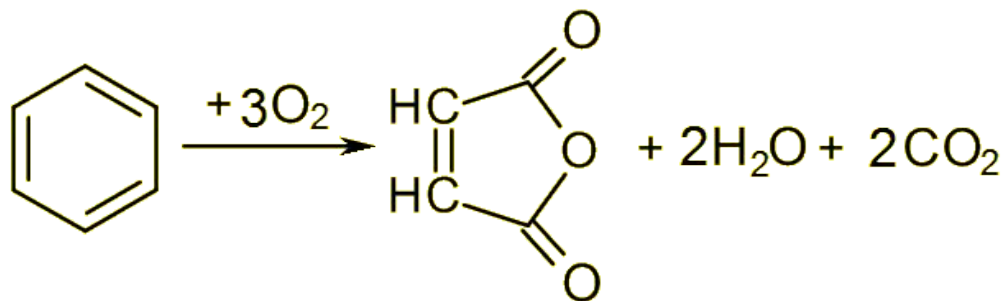


Гетерогенно-каталитическое окисление

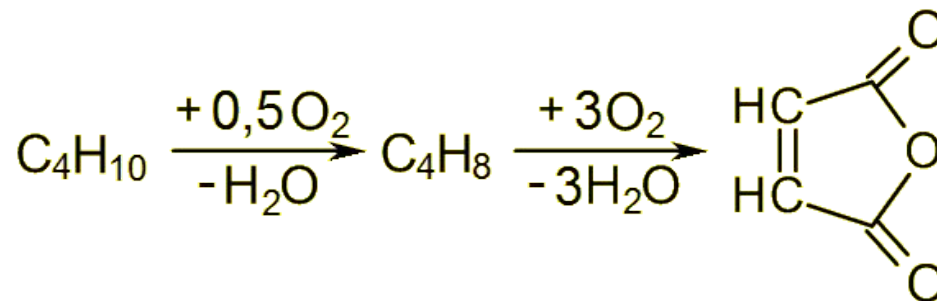


Производство малеинового ангидрида

1 Парофазное окисление бензола



2 Парофазное окисление бутенов или бутанов



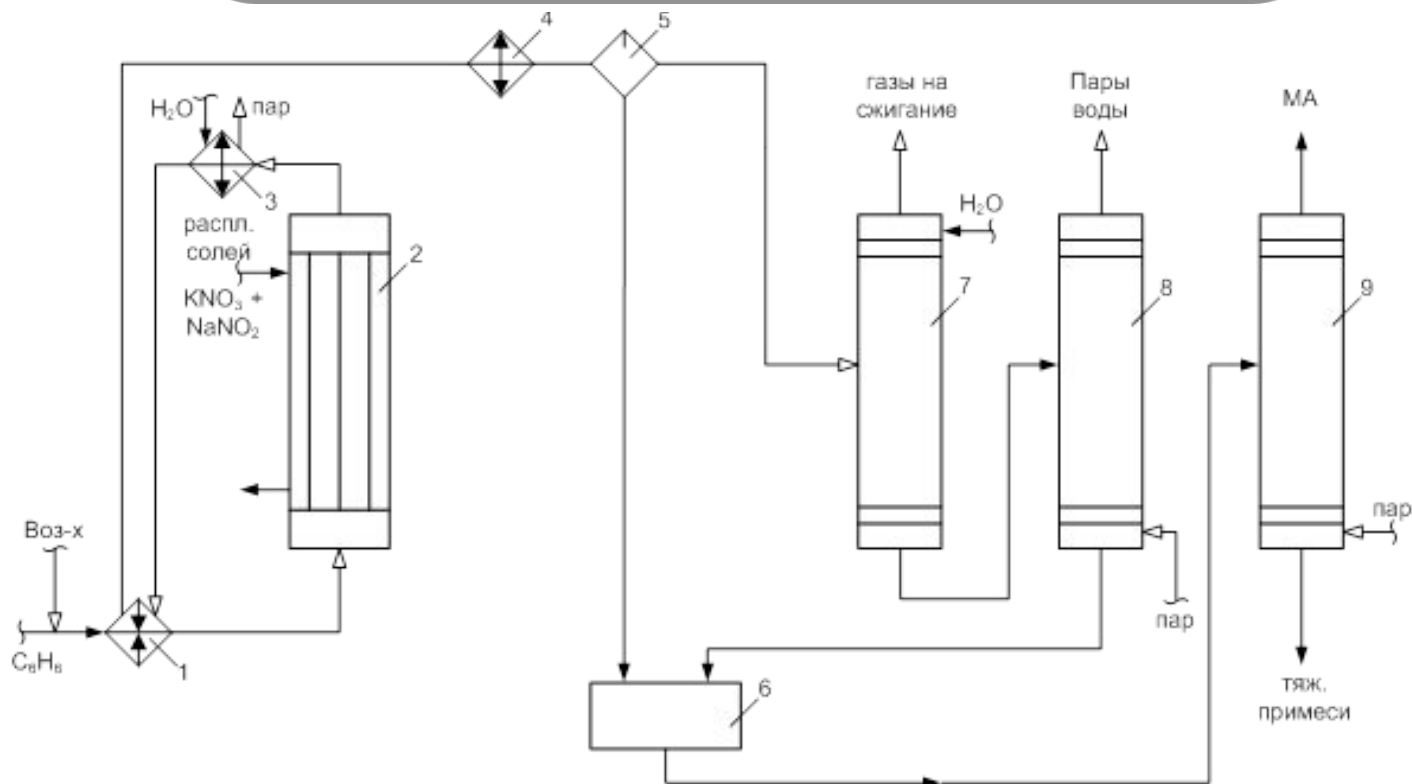
Катализатор: 3,8% V_2O_5 + 1,6% MoO_3 на Al_2O_3



Гетерогенно-каталитическое окисление



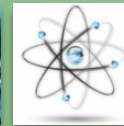
Технологическая схема парофазного окисления бензола в малеиновый ангидрид



1 – теплообменник; 2 - трубчатый реактор; 3, 4 – холодильники; 5 – узел выделения МА; 6 – сборник; 7 – абсорбер; 8 – отпарная колонна; 9 – ректификационная колонна.

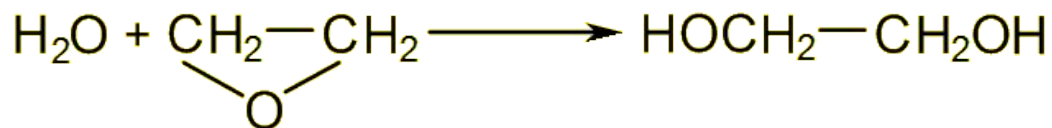


Гетерогенно-каталитическое окисление

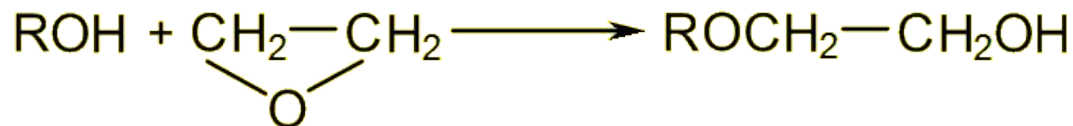


Производство оксида этилена

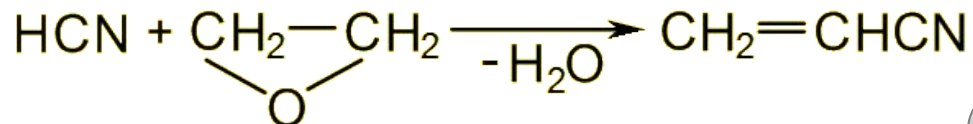
1 В производстве гликолей:



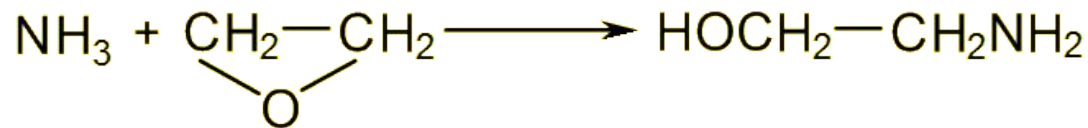
2 В производстве целлозольвов:



3 В производстве акрилонитрила:



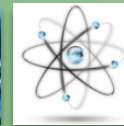
5 В производстве этаноламинов:



4 В производстве ПАВ



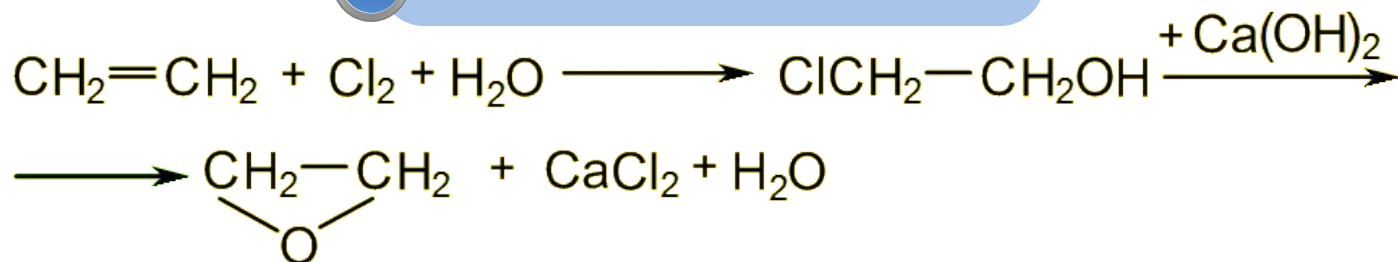
Гетерогенно-каталитическое окисление



Производство оксида этилена: методы получения

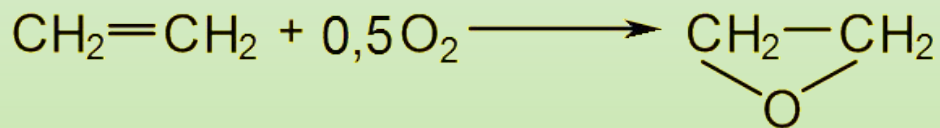
1

Хлорный метод

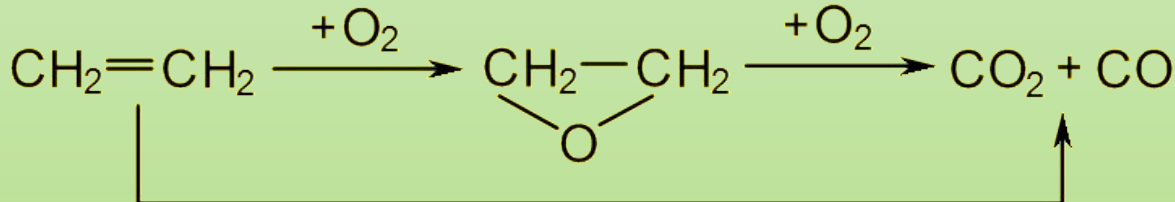


2

Прямое окисление этилена



Побочные реакции



$$E_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} = 63 \text{ кДж / моль},$$

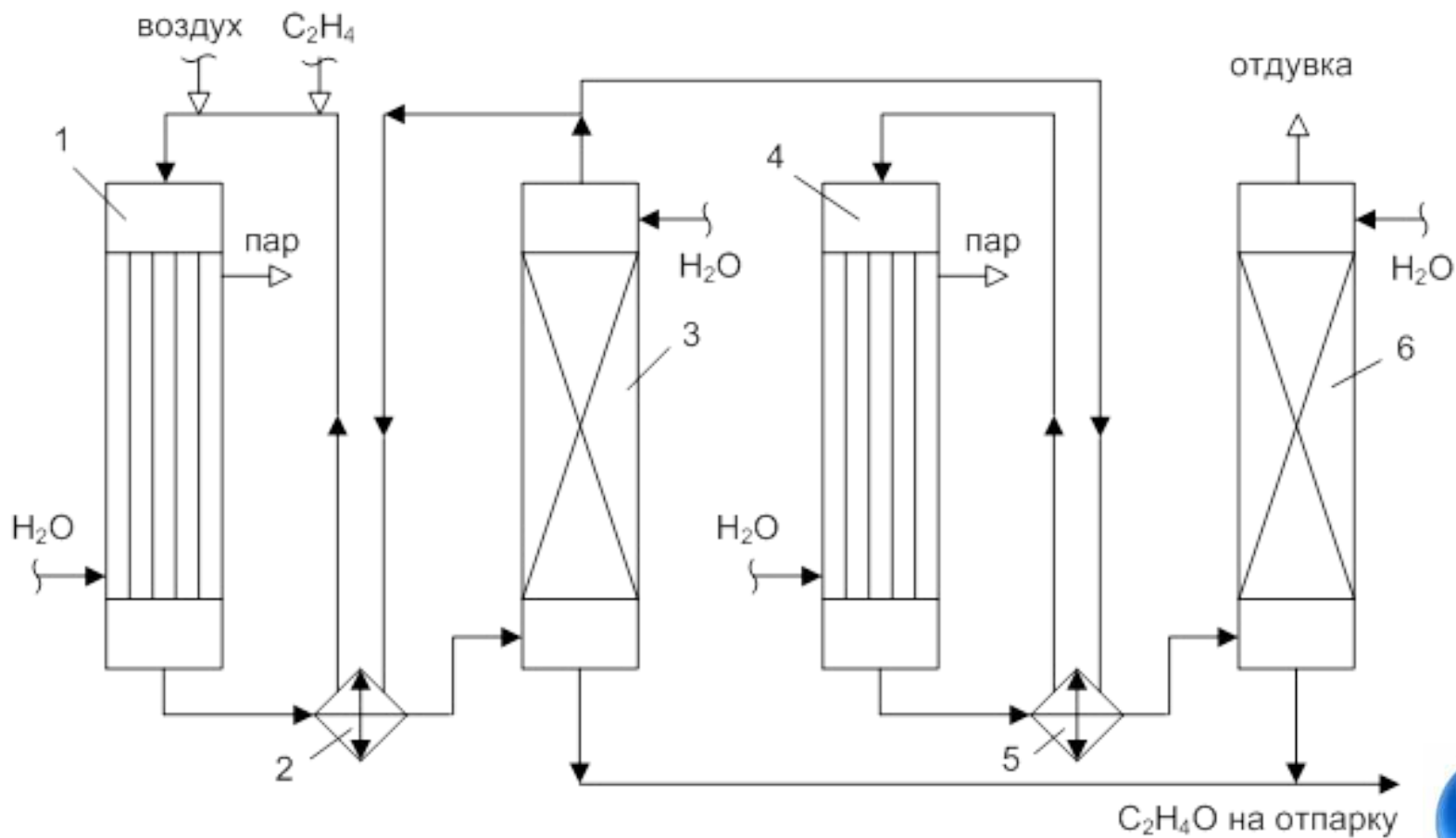
$$E_{\text{CO}_2} = 84 \text{ кДж / моль}$$



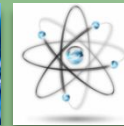
Гетерогенно-каталитическое окисление



Технологическая схема производства оксида этилена



Синтезы на основе оксида углерода



Реализованы
в следующих
направлениях

1.

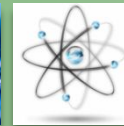
Синтезы
непосредственно из
 CO и H_2 с
получением смеси
углеводородов и
кислородсодержащи
х соединений

2.

Процессы
оксосинтеза или
гидроформилирова
ния, процессы
карбоксилирования,
где помимо синтез-
газа используются
олефины

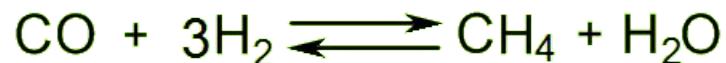


Синтезы на основе оксида углерода



Синтезы непосредственно из CO и H₂

а Синтез смеси углеводородов на никелевом катализаторе



б Синтез смеси углеводородов на оксиде железа катализаторе



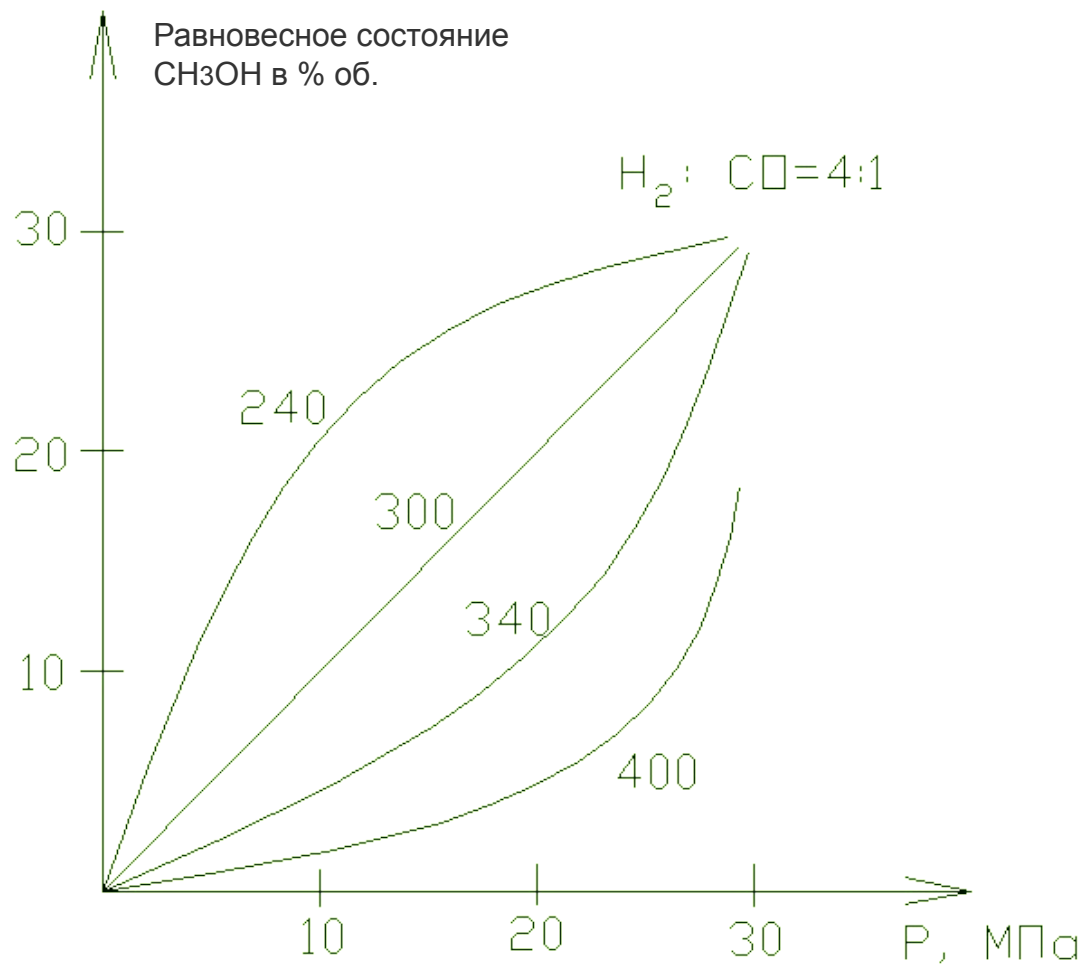
в Синтез кислородсодержащих углеводородов на оксиде цинка катализаторе



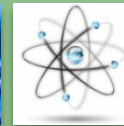
Синтезы на основе оксида углерода



Зависимость выхода метанола от давления и температуры



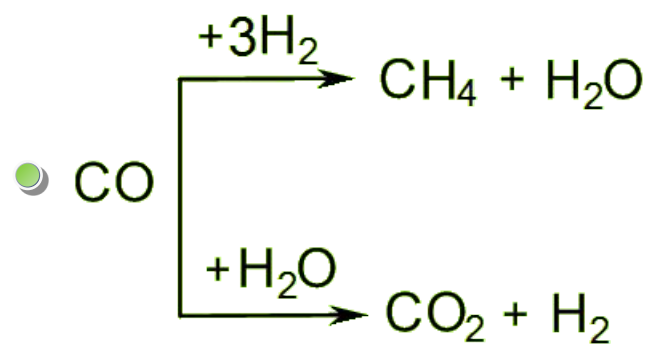
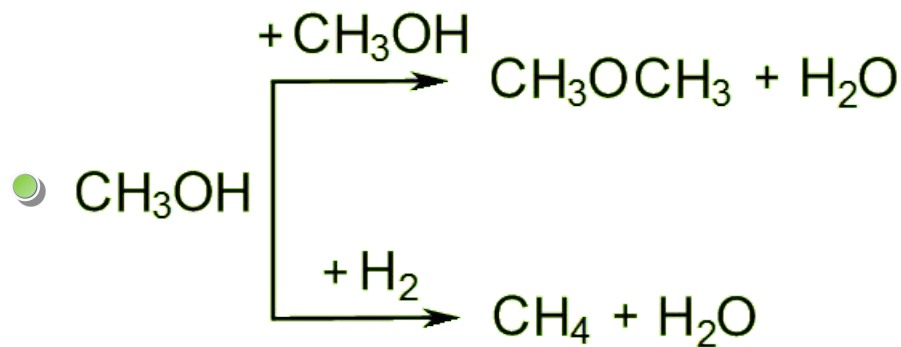
Синтезы на основе оксида углерода



Механизм синтеза метанола



Побочные реакции



последовательные

параллельные



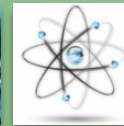
Синтезы на основе оксида углерода



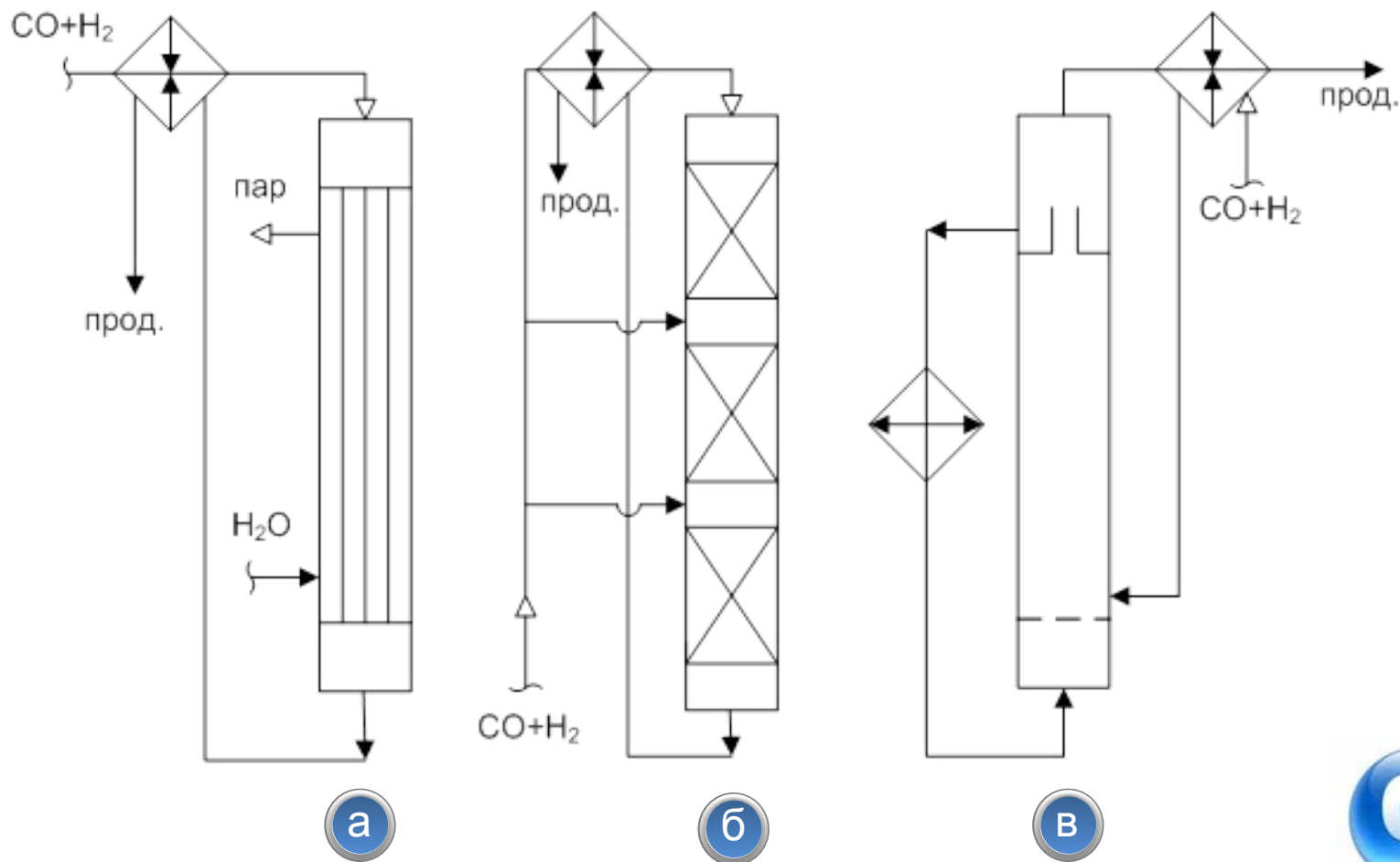
Считается, что метанол получается в реакционной зоне не из CO, а из CO₂, который образуется при взаимодействии с водой которая выделяется из метанола:



Синтезы на основе оксида углерода



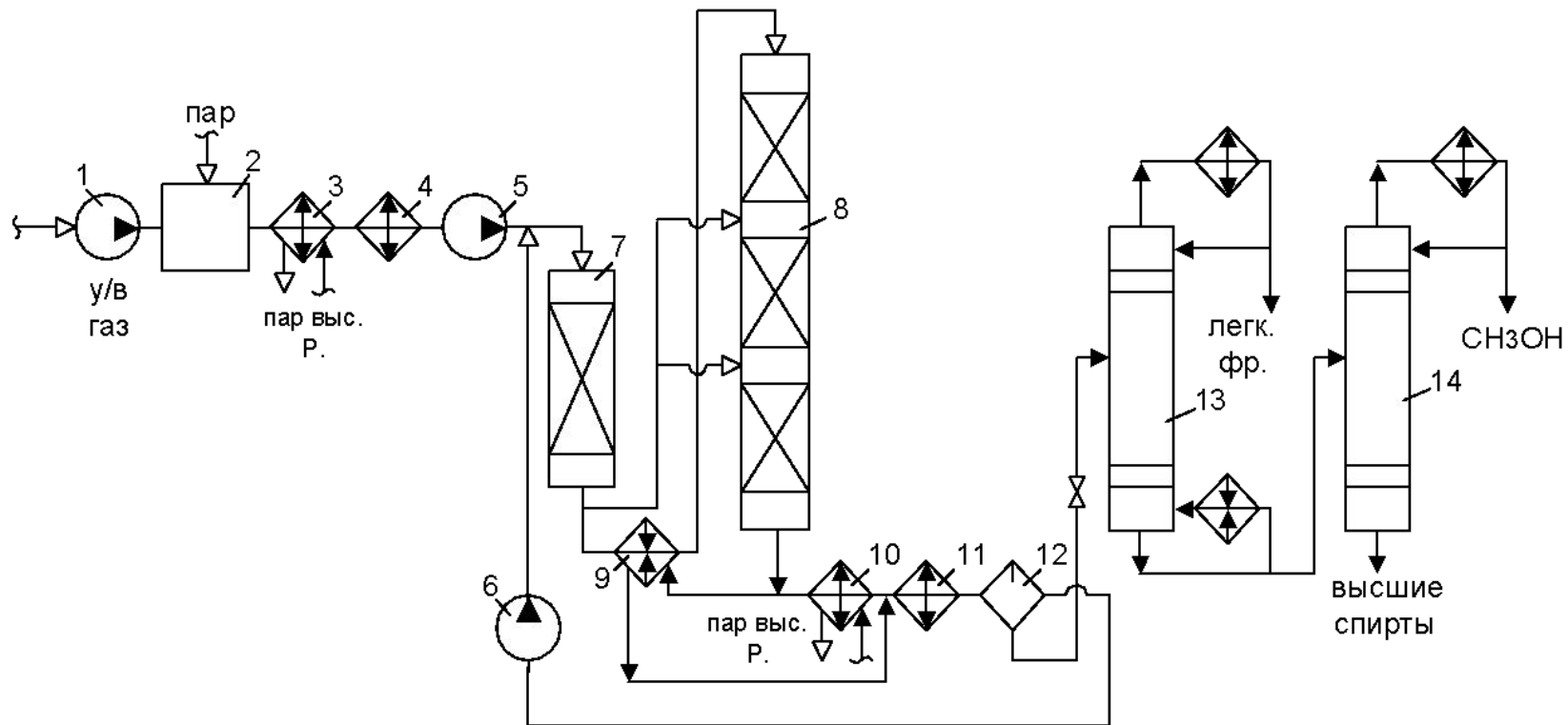
Реакционные узлы синтеза метанола



Синтезы на основе оксида углерода



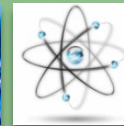
Технологическая схема синтеза метанола



1,5,6-компрессоры, 2-конвертер, 3,10-котлы-утилизаторы, 4,11-холодильники, 7-адсорбер, 8-реактор, 9-теплообменник, 12-сепаратор, 13,14-ректификационные колонны



Процессы оксосинтеза



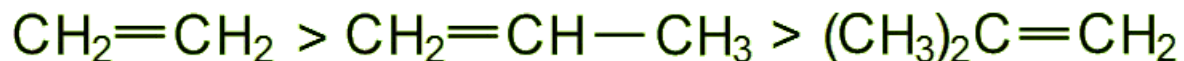
Процесс взаимодействия синтез-газа с олефинами, где происходит присоединение по двойной связи атома углерода с одной стороны и формильной группы с другой стороны называется оксосинтез или гидрофирмирование:



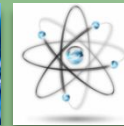
Полученные альдегиды сами по себе интереса не представляют, поэтому путем гидрирования их переводят в спирты:



Реакционная способность олефинов с удлинением цепи изменяется в следующей последовательности:



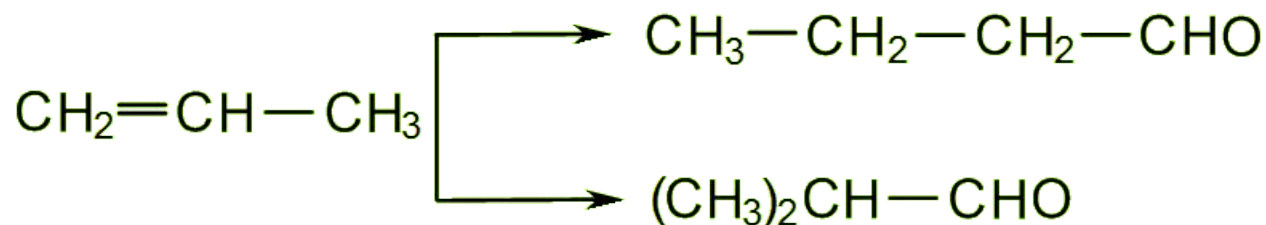
Процессы оксосинтеза



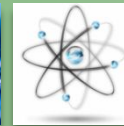
Формильная группа преимущественно присоединяется к наименее замещенному углеродному атому при двойной связи:



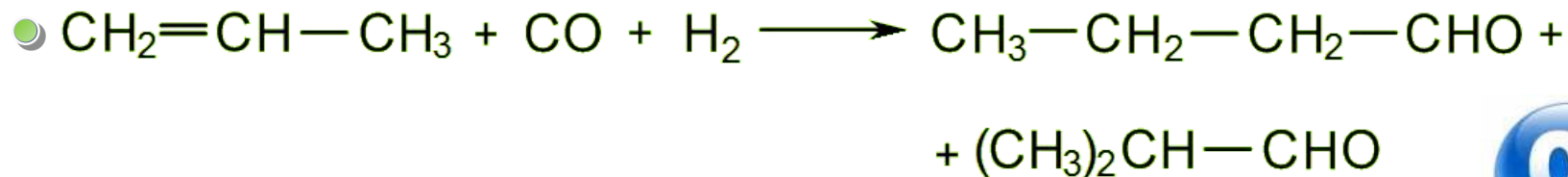
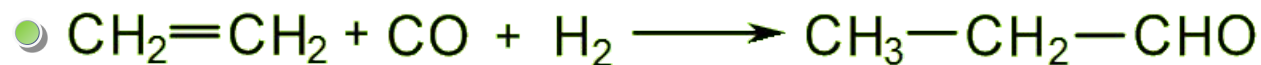
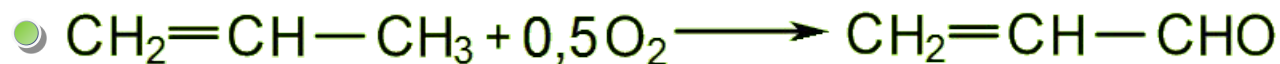
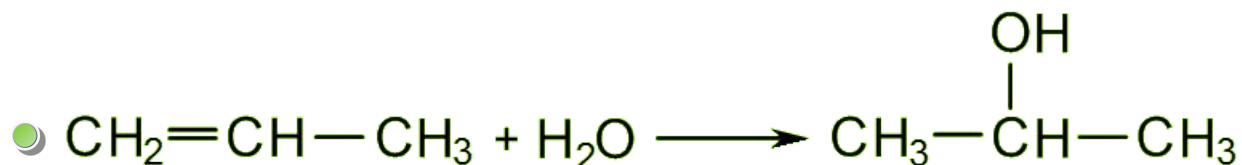
Тогда как из пропилена и других олефинов с линейной цепью получаются по два изомерных альдегида:



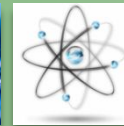
Процессы оксосинтеза



Гидроформилирование олефинов



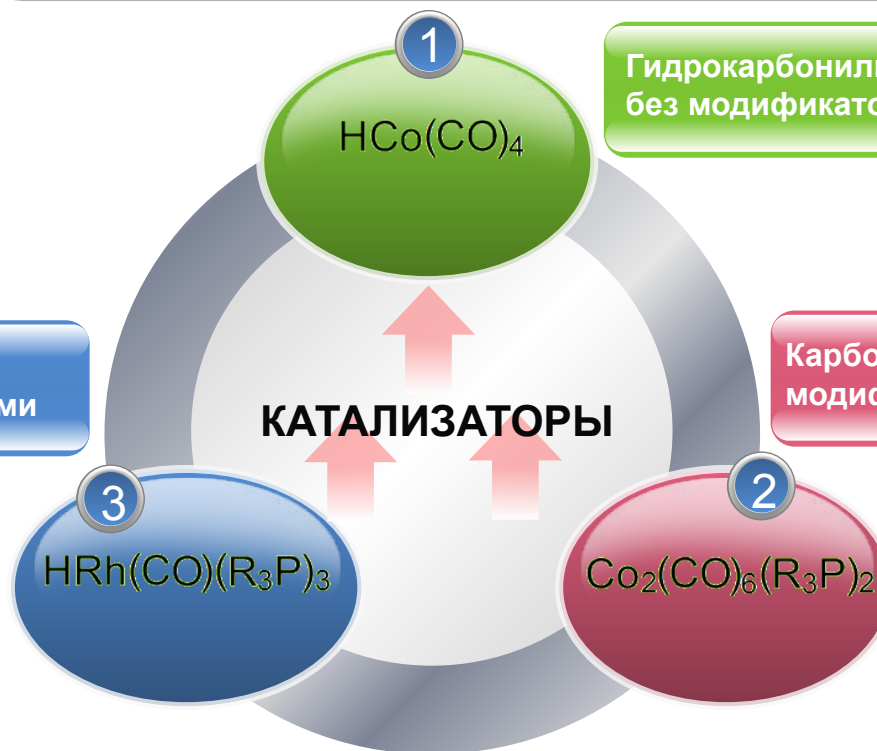
Процессы оксосинтеза



Промышленное
применение процессов
гидроформилирования

- Получение n-масляного альдегида из пропилена и синтез-газа
- Синтез высших спиртов из α -олефинов (от C8 и выше)
- Производство пропионового альдегида из этилена

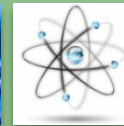
Карбонилродиевый
модифицированный фосфинами



Гидрокарбонилкобальтовый
без модификаторов

Карбонилкобальтовый
модифицированный фосфинами

Процессы оксосинтеза

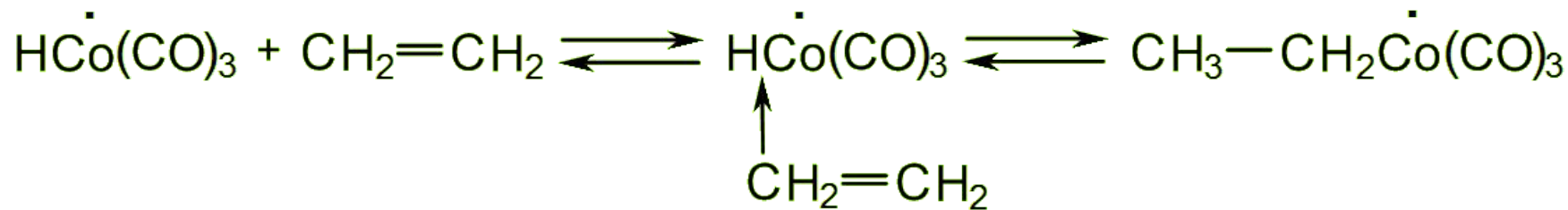


Механизм процесса гидроформилирования

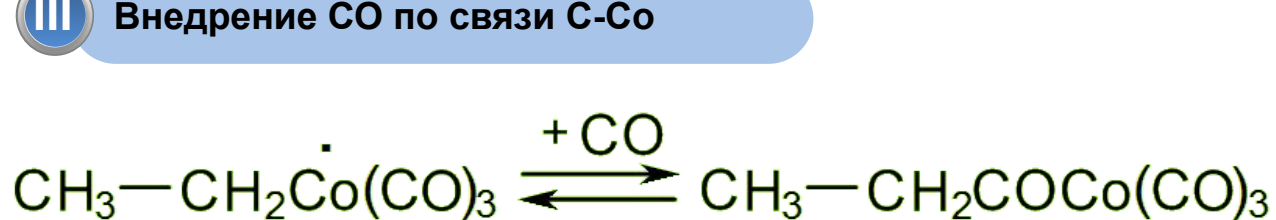
I диссоциация катализатора с образованием поляризованно - ненасыщенного комплекса



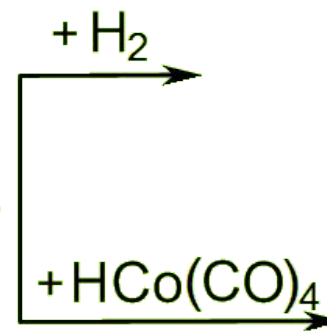
II Внедрение этилена по связи Co-H



III Внедрение CO по связи C-Co



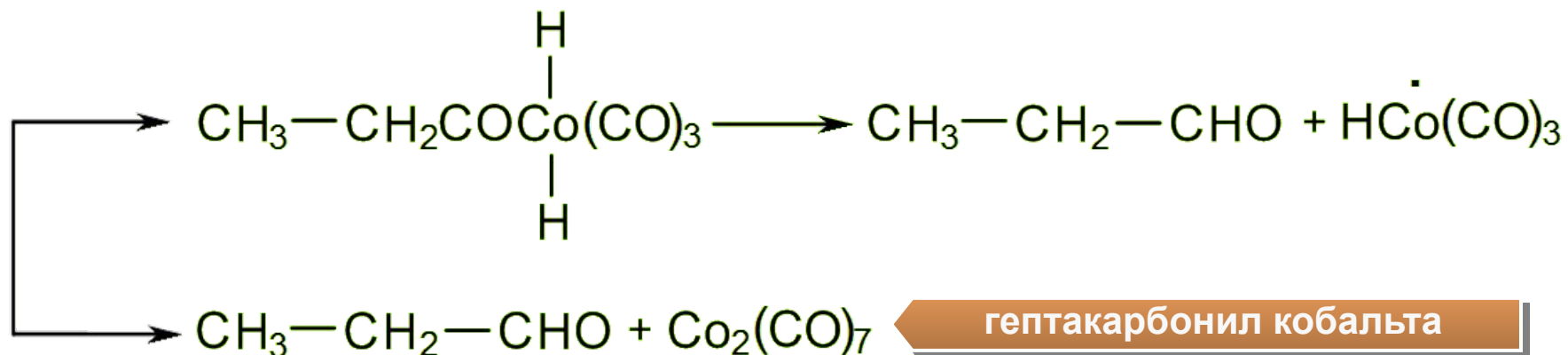
алкилацилкарбонилкобальта



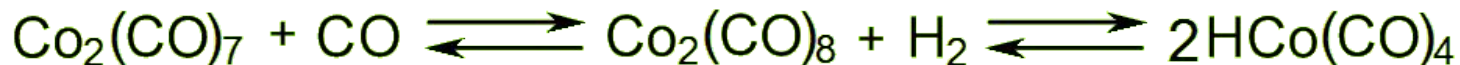
Процессы оксосинтеза



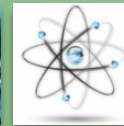
Механизм процесса гидроформилирования



IV Регенерация катализатора



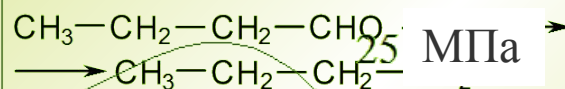
Процессы оксосинтеза



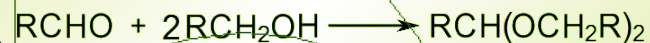
Параметры процесса гидроформилирования



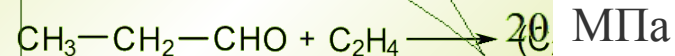
- Гидрирование альдегидов до спиртов:



- Образование ацеталей:



- Образование кетонов

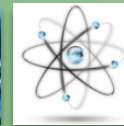


10 МПа

1/T



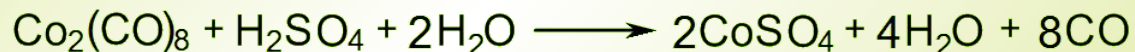
Процессы оксосинтеза



Технологическое оформление реакционных узлов

Технологическое оформление реакционных узлов процессов гидроформилирования определяется

- Способом приготовления катализатора
- Способом его выведения из продуктов реакции. Способы выведения следующие:
 - понижение давления;
 - химический способ, который заключается в обработке продуктов реакции серной кислотой и пероксидом водорода с разрушением карбониллов кобальта:

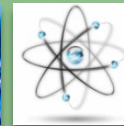


далее CoSO_4 переводят в кобальтовую соль из которой получают активные гидрокарбониллы кобальта

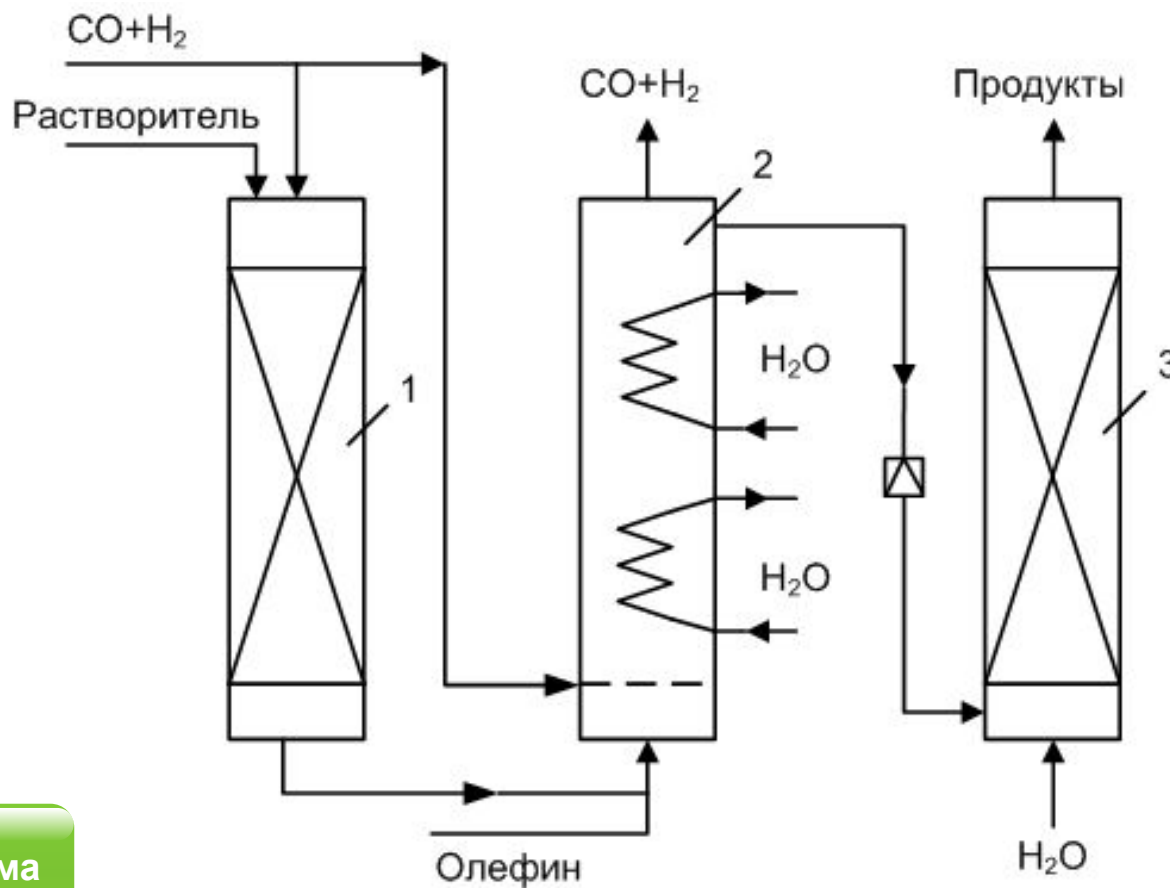
- Обычная отгонка при использовании стабильных, устойчивых катализаторов



Процессы оксосинтеза



Реакционные узлы процесса гидроформилирования

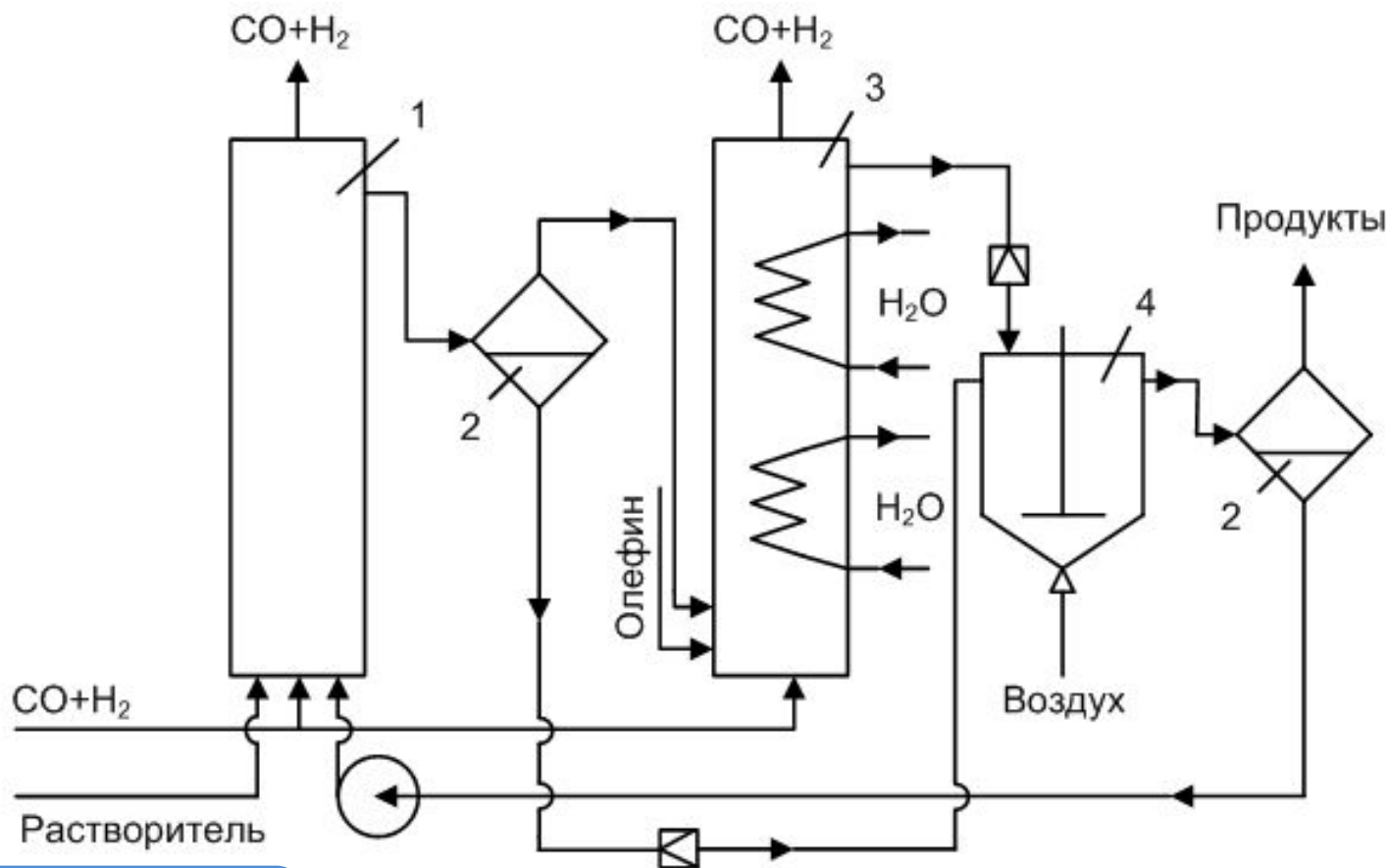
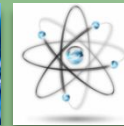


1-катализатор, 2-реактор, 3-декатализер

а Триадная схема



Процессы оксосинтеза



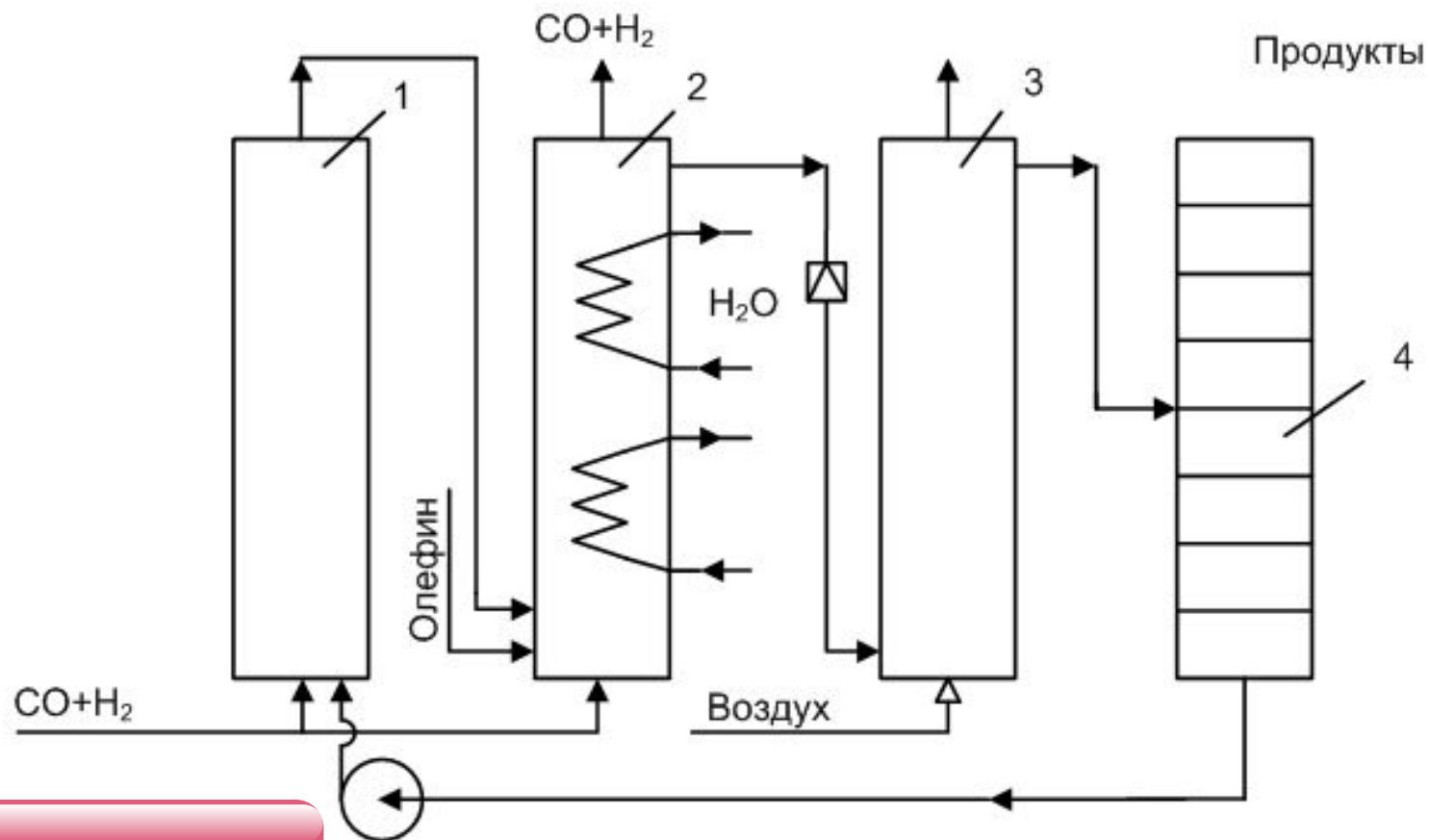
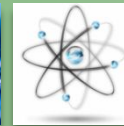
6

Экстракционно-солевая
схема

1-карбонилообразователь, 2-сепараторы,
3-реактор, 4-экстрактор



Процессы оксосинтеза



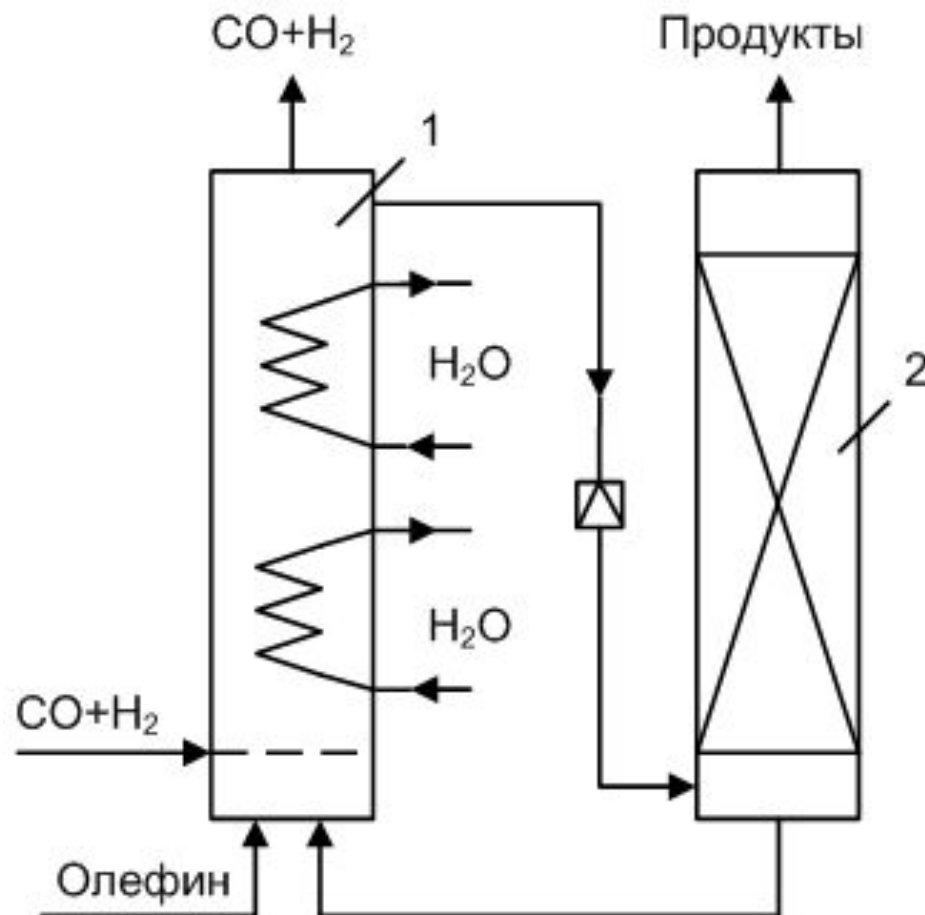
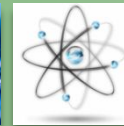
В

Испарительно-солевая
схема

1-карбонилообразователь, 2-реактор,
3-окислительная колонна, 4-испарительная колонна



Процессы оксосинтеза

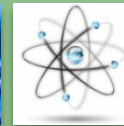


Г Испарительная схема

1-реактор, 2-декатализер

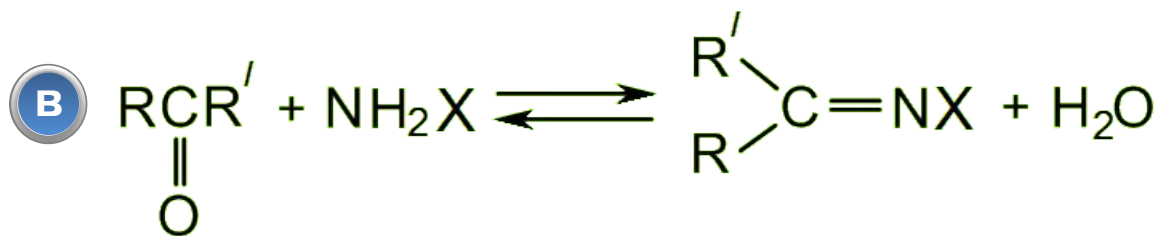
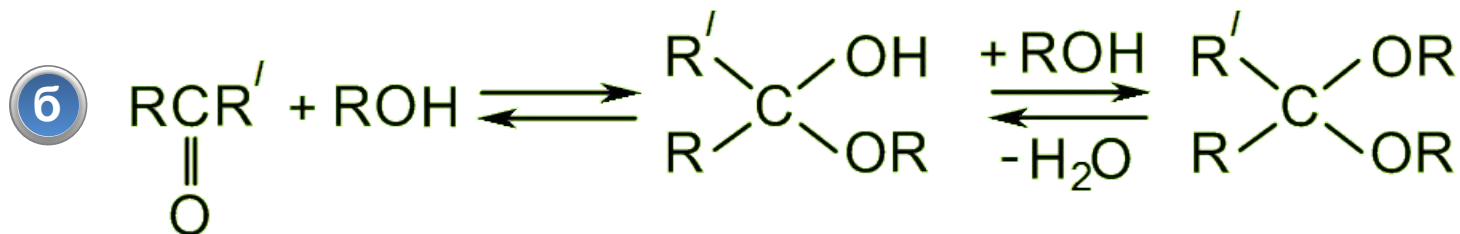
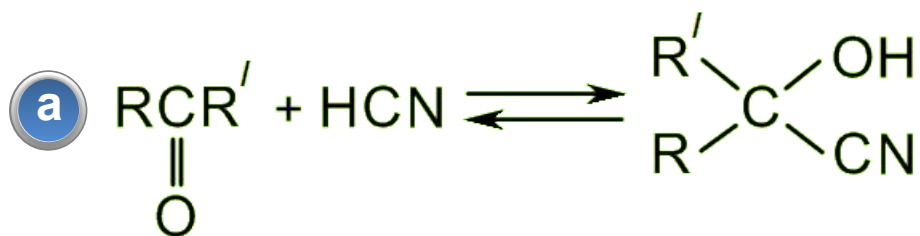


Процессы конденсации по карбонильной группе



Классификация

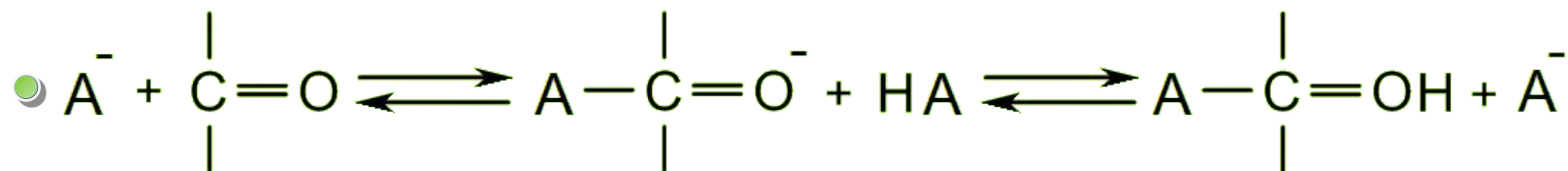
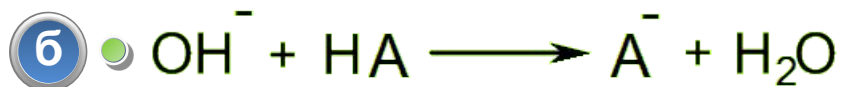
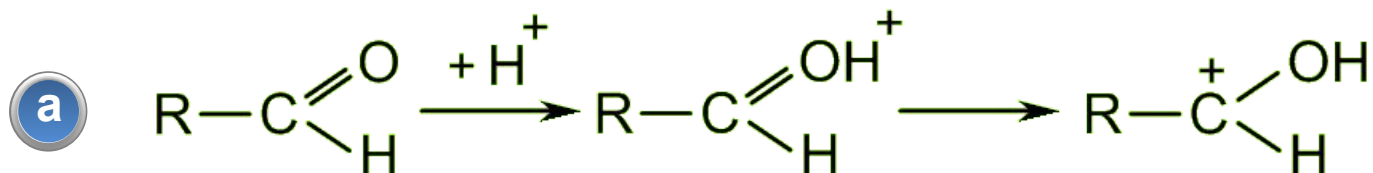
1. По типу и количеству стадий протекания реакции:



Процессы конденсации по карбонильной группе



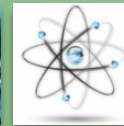
2. По типу присоединяющегося реагента:



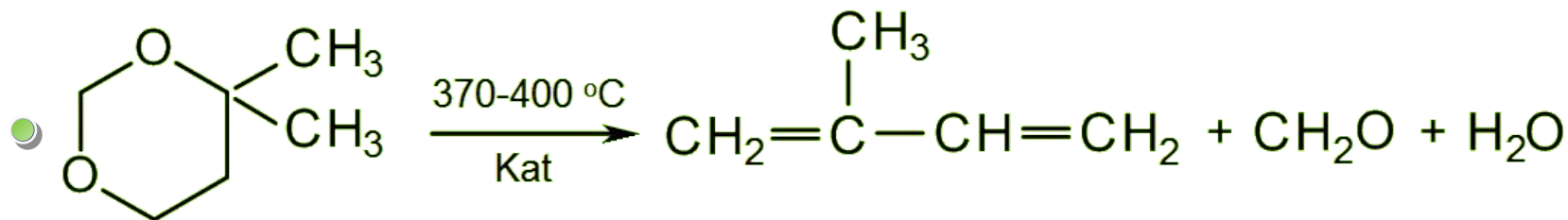
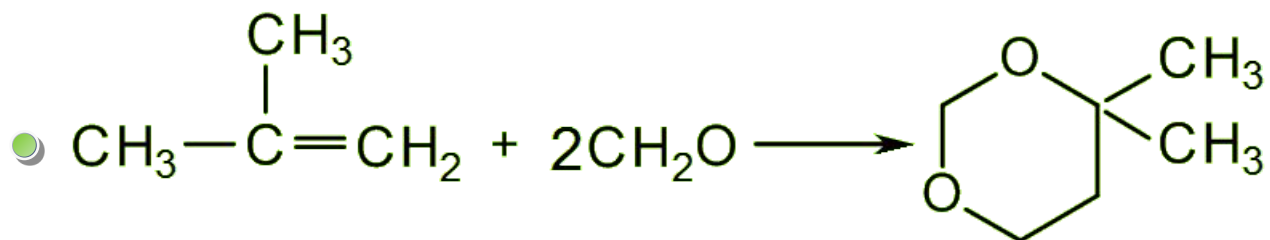
3. По величине теплового эффекта



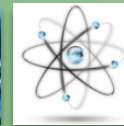
Процессы конденсации по карбонильной группе



Производство изопрена

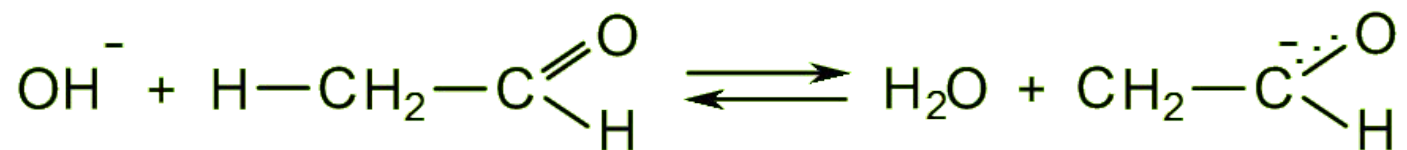


Процессы конденсации по карбонильной группе

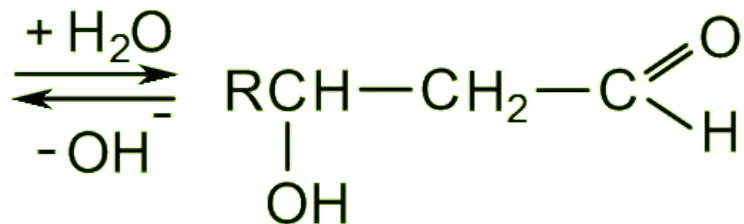
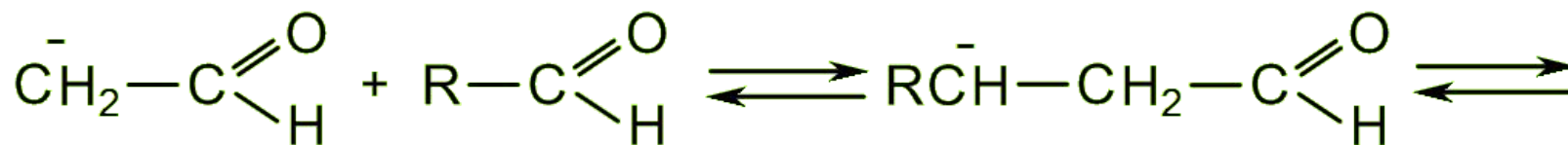


Альдольная конденсация

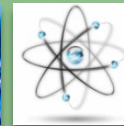
I Перевод реагента в активное состояние:



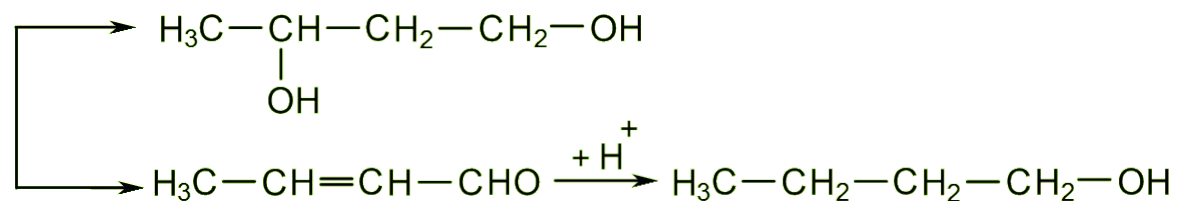
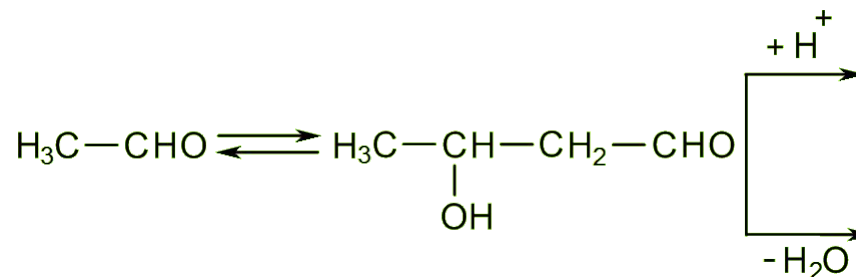
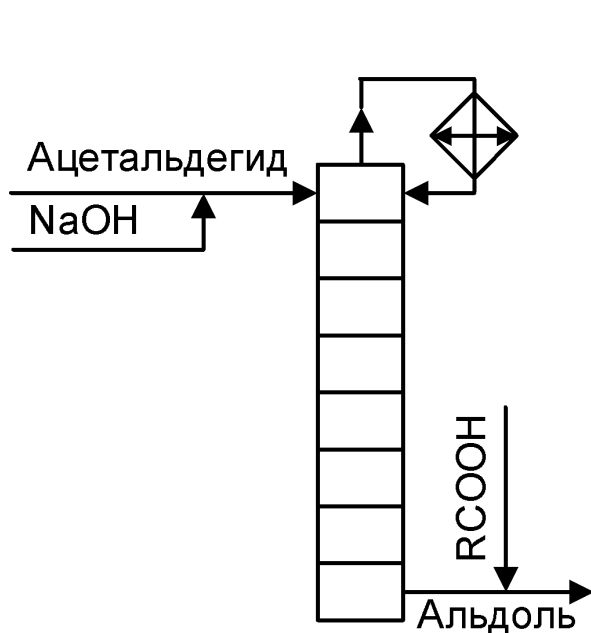
II Вторая стадия:



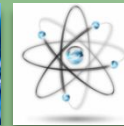
Процессы конденсации по карбонильной группе



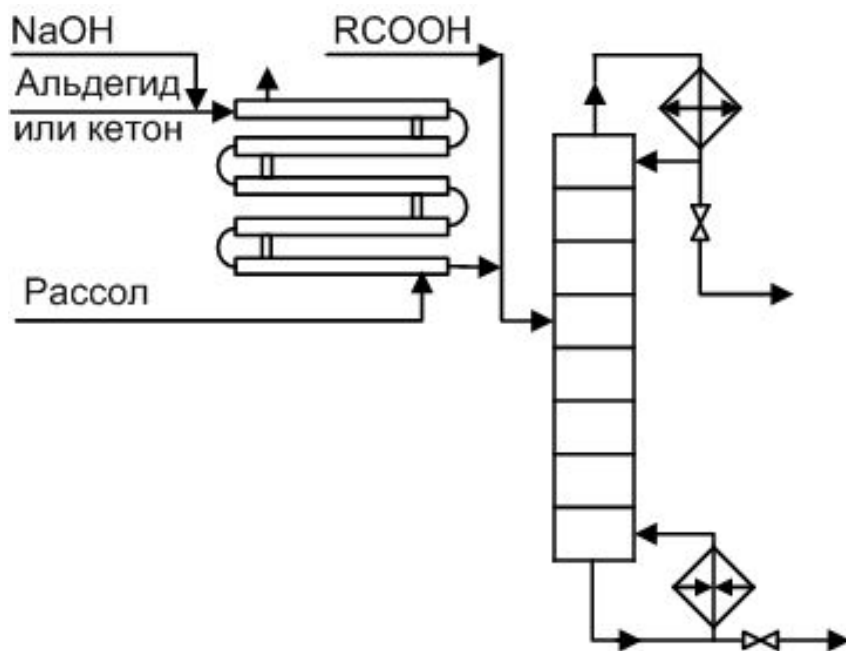
Технология производства продуктов альдольной конденсации



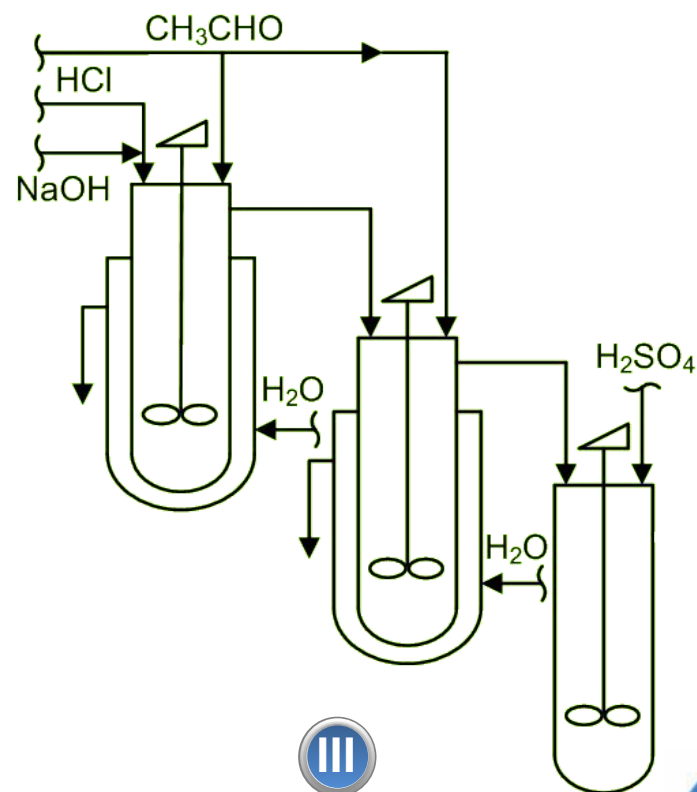
Процессы конденсации по карбонильной группе



Технология производства продуктов альдольной конденсации



II



III



Процессы конденсации по карбонильной группе

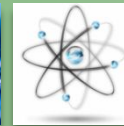
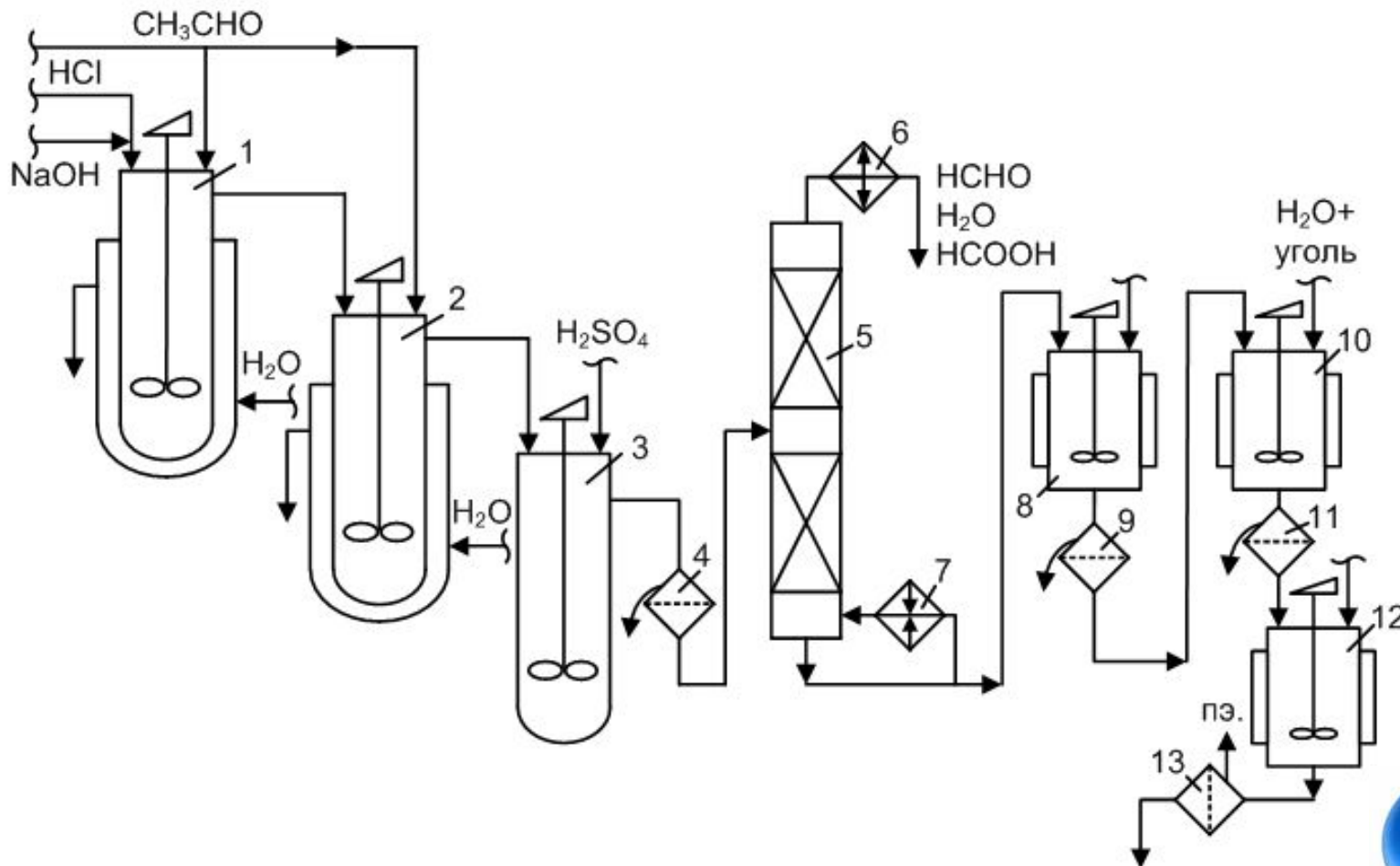


Схема производства пентаэритрита.



Спасибо!

