

14-дәріс. Тақырыбы: Көмірсутектер мен олардың туындыларының гетерогенді -каталитикалық тотығуы

Жоспар:

1. Тотығудың гетерогенді катализаторлары.
2. Олефиндердің қаныққан көміртегі атомы арқылы тотығуы.
3. Фтал, малеин және басқа циклдік ангидридтердің синтезі. Этилен оксидін өндіру.

1. Гетерогенді катализаторлар - фазасы (қатты, сұйық немесе газ тәрізді күйі) әрекеттесуші заттардың фазасынан ерекшеленетін катализаторлар. Көбінесе гетерогенді катализатор - бұл қатты зат, оның бетінде химиялық реакция жүреді, ал реагенттер газ немесе сұйық фазада болады. Катализатор мен әрекеттесуші заттар әртүрлі фазаларда болады (мысалы, қатты катализатор және газ тәрізді реактивтер). Реакция катализатордың бетінде жүреді.

Гетерогенді тотығу катализаторлары әртүрлі химиялық процестерде маңызды рөл атқарады және көптеген өнеркәсіп салаларының құрамдас бөлігі болып табылады.

Гетерогенді катализаторлар ретінде платина (Pt), палладий (Pd), родий (Rh), темір (Fe), никель (Ni) қолданылады. Платина (Pt), палладий (Pd), родий (Rh) – автомобиль каталитикалық түрлендіргіштеріндегі катализаторлар (зиянды газдардың ыдырауы). Темір (Fe) – аммиак синтезіндегі катализатор (Хабер процесі). Никель (Ni) – маргарин алу үшін өсімдік майын гидрлеуде қолданылады. Гетерогенді катализаторлар жоғары тұрақтылығына, көп рет қолдануға және тиімділігіне байланысты кеңінен қолданылады.

Гетерогенді тотығу катализаторлары химия өнеркәсібіндегі маңызды аспект болып табылады және газды тазарту, химиялық өндірісте және әртүрлі процестерде негізгі рөл атқарады.

Гетерогенді катализ - катализатор әрекеттесуші заттарға қатысты басқа фазалық күйде болатын процесс. Тотығу жағдайында катализатор көбінесе қатты фазада, ал әрекеттесуші заттар газ немесе сұйық фазада болады. Тотығу – атомдар немесе молекулалар электрондарын жоғалтатын, олардың тотығу дәрежесінің жоғарылауымен жүретін химиялық реакция. Гетерогенді тотығу катализаторлары әдетте өз қызметтерін олардың бетіндегі реагенттермен әрекеттесу арқылы орындайды. Катализатор активтендіру энергиясын азайтады және реакция жылдамдығын арттырады. Яғни, тотығу катализаторы реакция кезінде жұмсалмайды, тек бастапқы күйіне оралып, реакция цикліне қатысады.

Тотығу катализаторларының түрлеріне мыналарды жатқызамыз: металдар мен металл оксидтері - тотығу процестерінің ең көп тараған катализаторлары; платина (Pt) және палладий (Pd) көмірсутектердің тотығу реакциялары мен сутегі синтезінің маңызды катализаторлары болып табылады; ванадий оксидтері (V_2O_5) және мыс оксидтері (CuO) көмірсутектер сияқты органикалық заттарды тотықтыру үшін қолданылады; титан оксидтері (TiO_2) органикалық молекулалардың тотығу реакцияларын катализдеу үшін,

сонымен қатар фотокатализ үшін қолданылады; цеолит катализаторлары көмірсутек тотығу процестерінде жиі қолданылатын беттік/көлемдік қатынасы жоғары кеуекті катализаторлар; асқын тотықтар - кейде тотығу реакцияларын жылдамдату үшін катализатор ретінде қолданылады.

Қатты катализаторлардың жылдамдату әсерін түсіндіретін бірнеше теориялар белгілі:

1) Ленгмюрдің адсорбция теориясы – бұл таза физикалық теория, ол газдың көлемінен фазалардың бөліну бетінде (катализатордың бетінде) заттың концентрленуі.

2) Тейлордың белсенді орталықтар теориясы. Ол эксперименталды түрде беттің энергетикалық барабарлы емес болатынын анықтайды және беттің неғұрлым төмен қаныққан атомдарының каталитикалық белсенділігі жоғары болатынын, яғни белсенді орталықтар (криталдардың бұрыштары мен қырлары) болып табылатынын жорамалдады.

3) Баландиннің мультипледті теориясы. Бұл теорияның негізгі идеясы бойынша каталитикалық орталық ретінде абсорбциялық орталықтар – мультипледтер болады. Олар геометриялық катализденетін молекуламен геометриялық сәйкестікте орналасады. Баландин теориясының осы кезге дейінгі құндылығы, ол катализатор құрылымы мен әрекеттесетін молекуланың геометриялық сәйкестігі жайлы сұрақты бірінші болып көтерді.

4) Кобозевтің белсенді «ансамбльдер» теориясы бойынша катализатордың әртүрлі бөлімшелері энергетикалық барабарлы емес.

Барлық аталған теориялар бір-бірін толықтырады және байытады. Барлық теориялардан катализатор үшін белсенді орталықтар немесе көтеріңкі белсенділікке ие болатын бөлімдер маңызды роль атқаратынын байқауға болады. Бұл бөлімдерде химиялық байланыстардың қайта құрылуымен және бір заттардың басқа заттарға айналуымен (хемосорбция) бірге жүретін, бастапқы заттың молекулаларының белсенді адсорбциясы жүреді.

Гетерогенді катализ теориялары үшін бірдей болатын, ол қатты катализаторлардың бетінде адсорбциялық типті аралық қосылыстардың (мультиплеттің, белсенді кешеннің, ансамбльдің немесе орталықтың) түзілуі болып табылады. Электрондық теория бойынша бұл қосылыстар катализаторлардың еркін электрондарын қолданатын химиялық қосылыстар. Осындай аралық қосылыстың қасиеті көбінесе химиялық өзгеріс жылдамдығын анықтайды.

Катализатордың бетінде жүретін гетерогенді-каталитикалық процесс – бұл күрделі процесс, ол келесі бірнеше элементарлы сатылар арқылы жүреді:

1) әрекеттесетін заттардың ағыннан катализатор бетіне қарай диффузиялануы – сыртқы диффузия;

2) реагенттердің катализатор дәндерінің кеуектерінде диффузиялануы – ішкі диффузия;

3) реагенттің молекулаларының катализатордың бетінде адсорбциялануы: сол кезде белсенді кешен; реагенттер – катализатор түзіледі;

4) химиялық реакцияның өзі – атомдардың қайта топтасуымен өнімдер – катализатор кешенінің түзілуі;

- 5) катализатор бетінен өнімдердің десорбциялануы;
- 6) өнімдердің катализатор дөңдерінің кеуектерінде диффузиялануы – ішкі диффузия;
- 7) өнімдердің катализатор дөңдерінің бетінен ағынға диффузиялануы.

Өнеркәсіптік катализаторлардың технологиялық сипаттамасы. Өнеркәсіптік гетерогенді каталитикалық процестерде катализаторларды қолдану тиімділігі олардың технологиялық сипаттамаларына елеулі тәуелді болады. Оның ішіндегі ең маңыздысы катализатордың белсенділігі болып табылады.

1) Катализатордың белсенділігі деп оның осы химиялық реакцияға жылдамдатқыш әсерінің өлшемі айтылады.

Катализатордың белсенділігі технологиялық тәртіптің берілген параметрлеріндегі мақсатты өнімнің шығымымен немесе активациялау энергиясының шамасымен, бірақ жиі жағдайларда каталитикалық және каталитикалық емес реакциялардың константаларының қатынасымен анықталады.

$$\Delta E = E_{\text{кат. емес}} - E_{\text{кат}}$$

Активациялау энергиясын төмендете отырып, катализатор реакция жылдамдығын көп ретке арттырады, сонымен қатар оның белсенділігі неғұрлым жоғары болса, соғұрлым күшті әсер етеді. Катализатордың белсенділігі құрамға, жанасу бетінің шамасына, технологиялық тәртіп параметрлеріне тәуелді. Катализатордың белсенділігі жоғары болған сайын процесті неғұрлым төмен температураларда жүргізуге болады. Катализатордың белсенділігі оның осы реакцияға жылдамдатқыш әсерінің шамасымен сипатталады. Балғын катализаторды реакторға енгізу моментінен бастап, қолданыста болған катализаторды реактордан шығару моментіне дейінгі уақытты оның жұмысының циклі деп атайды. Катализатордың белсенділігі оны эксплуатациялаудың әртүрлі мерзімдерінде бірдей болмайды. Катализатордың белсенділігінің өзгеруімен байланысқан жұмысының барлық циклін үш мерзімге бөлуге болады:

- катализаторды дайындау;
- тұрақты белсенділік мерзімі – катализатордың өмір сүру мерзімі;
- катализатордың дезактивациясы.

Дайындау мерзімінде реакциондық ортаның әсерінен катализатордың белсенділігінің өздігінен артуы жүреді.

Тұрақты белсенділік мерзімі әртүрлі катализаторлар үшін кең шекараларда өзгеруі мүмкін: бірнеше минуттан бірнеше жылға дейін; катализатордың өмір сүру мерзіміне қойылатын талаптар дезактивацияланған катализаторды балғын катализаторға ауыстыру бағасымен және оны регенерациялау мүмкіншілігімен анықталады. Алмастыру бағасы жоғары болғанда бұл операциялардың санын қысқарту жоғары сезілетін экономикалық әсер береді.

Катализатордың белсенділігінің төмендеуі оның дезактивациялануымен байланысқан. Ол қартаю, шаршау, көміртектену, синтеринг, контактты улармен улану тәрізді құбылыстардан болады.

Қартаю – бұл табиғи құбылыс, катализатордың белсенділігі барлық қабатта біртіндеп төмендейді. Қартаю әртүрлі факторларға байланысты болуы мүмкін, мысалы жоғары температуралардың ұзақ әсер етуі, катализатордың бөлшектерінің бір-біріне үйкелуі. Әдетте қатты катализатордың ұсақ бөлшектері жылдам қартаяды.

Шаршау – катализатор қабатында белсенділіктің бірқалыпты емес төмендеуі. Бұл қауіпті процесс, себебі катализаторды дұрыс емес енгізу және шығару, сонымен қатар дұрыс емес эксплуатациялау нәтижесінде оның өмір сүру уақытанан көп ерте пайда болады. Шаршау катализатор қабаты қозғалыссыз немесе стационарлы болатын процестер үшін тән.

Көміртектену көмірсутекті шикізатты өңдеу процестерінде орын алады. Катализатордың бетіне терең химиялық өзгерулер нәтижесінде түзілетін және жоғарыконденсацияланған ароматты құрылымдар түрінде болатын көміртекті шөгінділер (кокс) тұнады. Бұл процестерге каталитикалық крекинг және риформинг, гидрокрекинг, дегидрирлеу және изомеризация жатады. Кокстың шөгінділері катализатордың бетін блоктайды, осының салдарынан оның белсенділігі қысқа уақытта (кейде 10–30 минутта) күрт төмендейді. Көміртектенген катализатордың белсенділігін орнына келтіруге болады, мысалы, каталитикалық крекинг процесінде көміртектенген катализаторды регенераторда жоғары температурада ауаның оттегімен жандыру арқылы регенераторда жоғары температурада ауаның оттегімен жандыру арқылы орнына келтіреді.

Синтеринг (пісіру) әдетте тотықтыру регенерациясының нәтижесі болып табылады, ол кезде катализатордың температурасы 600 оС және одан жоғары мәнге ие болады. Сонымен қатар пісіру жылуды әкету нашар ұйымдастырылған жоғарытемпературалық процесс нәтижесі болуы мүмкін. Пісіру металды немесе оксидті катализатордың кристаллиттерінің іріленуі салдарынан белсенді беттің шамасын төмендетеді және аппараттың гидравликалық кедергісін арттырады. Сондықтан бұл мәселені шешудің міндеттерінің бірі катализатор компоненттерінің құрылымын тұрақтандыру болып табылады. Тұрақтандыру құрылымдық промоторлау арқылы орындалады. Осындай промотор ретінде аммиак синтезінде алюминий оксиді Al_2O_3 қолданылады, ол темір кристалдарының арасына еніп, олардың агрегациялануын болдырмайды. Көмірсутектерді гидрирлеу процесінде никель катализаторына хром оксидінің Cr_2O_3 әсері осыған ұқсас болады. Тасымалдағышты тұрақтандырудың маңызы да жоғары болады, себебі ол металдық катализаторды жоғары дамыған бетпен қамтамасыз етеді.

Улану – бұл контактты улар деп аталатын заттардың әсерінен катализатордың белсенділігінің толық жойылуы. Улану кезінде улайтын заттың катализаторға қатынасты және реакцияның өзіне қатынасты ерекше әсері бақыланады.

Металдық катализаторлардың контактты улармен улану механизмі байланысты болуы мүмкін:

- құрамында металл еместер N, P, As, O, S, Se бар молекулалардың әсеріне байланысты. Бұл осы топтың азоттан басқа еркін элементтері де болуы

мүмкін. Олар катализатор металын жұптасқан электрондар арқылы байланыстыруы мүмкін (күкіртсутек, тиофен, арсин, фосфин және т.б.);

- d-электрондардың қатысуымен интерметалды қосылыстарды түзіп, металдардың бөлінуі (иондар Hg, Pb, Bi, Sn, Cd, Fe және т.б.)

- қос байланыстары бар (CO, HCN және т.б.), реакциялық қоспаның басқа заттарына қарағанда неғұрлым жоғары адсорбциялық қасиеттерге ие молекулалардың болуы. Катализатордың белсенділігінің төмендеуінің тағы да бір себебі, оның бетінде шикізаттың құрамындағы минералды қоспалардың тұнуы. Бұл қоспалар катализатордың хемосорбцияланады.

2) Катализаторды жандыру температурасы процестің өндіріске жеткілікті жылдамдықпен басталудың минималды температурасы. Катализатордың белсенділігі жоғары болған сайын, оның жану температурасы төмен болады.

3) Катализатордың селективтілігі (талғамдылығы) – бұл жүйеде термодинамикалық бірнеше реакцияның жүруі мүмкін болғанда бір реакцияны талғамды жылдамдату қабілеттілігі. Бұл кезде каталитикалық реакцияның жүру температурасы төмендейді, сондықтан басқа реакциялар өте баяу жүреді немесе мүлде тоқтайды.

4) Катализатордың кеуектілігі оның меншікті бетін сипаттайды және осының салдарынан катализатордың реагенттермен жанасу жылдамдығына әсер етеді. Әрекеттесетін заттардың жанасу беті неғұрлым үлкен болса, соғұрлым олардың уақыт бірлігінде мақсатты өнімдерге айналу жылдамдығы жоғары болады. Ол меншікті бетпен, яғни катализатордың массасының немесе көлемінің бірлігіне қатынасты алынған бетпен сипатталады. Заманауи катализаторлардың меншікті беті өте дамыған болады ($10 - 100 \text{ м}^2 / 1 \text{ грамм}$).

5) Механикалық беріктік. Контактты масса қозғалыссыз қабаты бар аппараттарда өз салмағының әсерінен бұзылмайтын және қанайтын қабаты бар аппараттарда үйкеліп тозбайтын болуы тиіс.

6) Контактты уларға тұрақтылық. Катализаторды контактты улардан бірнеше тәсілдермен қорғайды: - улы белсенді емес күйге ауыстыру; - шикізатты дайындау сатысында контактты улардан тазарту; - контактты уларға тұрақты болатын катализаторларды қолдану.

Қатты катализаторларды дайындау. Өнеркәсіптік процестерді жүргізуге арналған катализаторларды таңдау күрделі міндет болып табылады. катализаторлар әртүрлі химиялық реакциялар үшін спецификалық болады. Өнеркәсіптік қатты катализаторлар контактты масса деп аталатын күрделі қоспа болып табылады. Контактты масса негізгі үш компоненттен тұрады: катализатордың өзі, проомоторлар және тасымалдағыш (сурет).



Сурет. Контактты массаның құрамы

Активаторлар немесе промоторлар – катализатордың белсенділігін арттыратын заттар. Олар ретінде жиі жағдайларда сілтілік немесе кейбір басқа металдардың оксидтері қолданылады. Активаторлардың әсер ету механизмі әртүрлі болуы мүмкін, бірақ әрдайым белсенді кешендер түзіледі. Олар негізгі катализатордың белсенділігін арттырады. Тасымалдағыш немесе трегер – үстіне каталитикалық белсенді зат және промотор енгізілетін кеуекті инертті зат. Тасымалдағыш ретінде белсендендірілген көмір, пемза, керамика, силикагель, ионалмастырғыш шайырлар, полимерлер және т.б. қолданылады.

Гетерогенді тотығу катализаторлары мұнай-химия және газ өнеркәсібінде гетерогенді катализаторлар метан, пропан және басқалары сияқты көмірсутектерді тотықтыру үшін кеңінен қолданылады. Фармацевтика өнеркәсібінде және химиялық синтезде тотығу катализаторлары органикалық молекулаларды тиімді түрлендіруге көмектеседі. Шығарылған газды өңдеу үшін, мысалы, автокөлік катализаторлары (мысалы, платина, палладий және родий катализаторлары) сияқты гетерогенді катализаторлар пайдаланылған газдардағы көміртегі тотығын (CO), азот оксидтерін (NO_x) және көмірсутектерді жою үшін қолданылады. Химиялық синтез процестерінде, атап айтқанда, күкірт қышқылы сияқты химиялық заттарды өндіруде күкіртті тотықтыру үшін катализаторлар қолданылады.

2. Олефиндердің және олардың туындыларының қос байланысын сақтай отырып, қаныққан көміртек атомы бойынша тотығуы

Олефиндердің қаныққан көміртегі атомында тотығуы Бұл әдіспен акролеин және акрил қышқылы алынады: Акролеин $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ (қайнау температурасы = $52,5^\circ\text{C}$) өткір тітіркендіргіш иісі бар сұйықтық. Ол суда жақсы ериді және онымен азеотропты қоспа түзеді. Ұзақ уақыт сақтағанда немесе қыздырғанда циклдік немесе сызықты полимерлерге оңай полимерленеді, бұл оны өңдеу кезінде ингибиторлық қоспаларды қолдануды қажет етеді.

Пропиленнің акролеинге дейін тотығуы. Процесс қосымша өнімдердің түзілуімен бірге жүреді: ацетальдегид, ацетон, сірке және акрил қышқылдары, CO және CO_2 . Көміртек оксидтері әдеттегідей гетерогенді каталитикалық тотығу кезінде тек акролеиннен ғана емес, сонымен қатар параллельді түрде тікелей пропиленнен алынады.

Процесті таңдамалы түрде жүзеге асыру үшін тотығуды акролеиннің артықшылықты түзілуіне бағыттайтын катализаторлардың болуы маңызды.

Катализаторлар ретінде висмут молибдатын (Bi_2O_3 MoO_3) және висмут фосфомолибдатын (Bi_2O_3 MoO_3 P_2O_5) промоторлары бар контактілерді (теллур және мыс оксидтері) пайдаланған кезде қысқа жанасу уақыты мен қалыпты температурада жеткілікті жоғары селективтілікке қол жеткізіледі. Осылайша, Cu_2O мыс оксидінде $370\ldots 400^\circ\text{C}$ температурада 0,2 секунд немесе $320\ldots 350^\circ\text{C}$ температурада 2 секунд байланыс уақыты ұсынылады. Молибдат үшін 1–2 с байланыс уақытымен жоғарырақ температура ($400\ldots 500^\circ\text{C}$) қолданылады. Бұл параметрлер белгілі бір дәрежеде 0,1-ден 1 МПа-ға дейін өзгеретін қолданылатын қысымға байланысты.

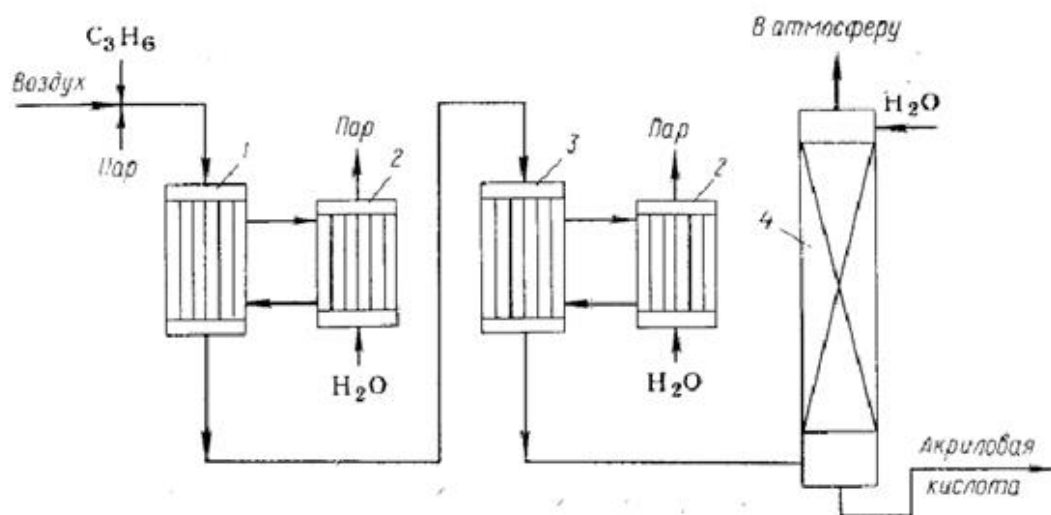
Тотықтырғыш газ ретінде техникалық оттегі немесе ауа қолданылады. Соңғысы техникалық оттегіге қарағанда арзанырақ, бірақ реакциялық газдарды сұйылтады және заттардың экстракциясы мен қайта өңделуін қиындатады. Бастапқы қоспадағы пропилен мен оттегінің (ауаның) қатынасы әртүрлі болуы мүмкін: пропиленнің артық мөлшерімен және керісінше оттегінің немесе ауаның артық мөлшерімен жұмыс істейтін қондырғылар бар. Бірінші жағдайда конвертацияланбаған пропиленді рециркуляциялау қажет, бұл ауа емес, оттегінің қолданылуын түсіндіреді. Жетіспейтін реагент үшін конверсия дәрежесі 60-тан 100%-ға дейін, ал селективтілік 70-тен 90%-ға дейін өзгереді.

Реакция әртүрлі реакторларда жүргізіледі, бірақ ең көп қолданылатыны стационарлық катализатор қабаты, салқындатылған балқытылған тұздары бар қабықшалы аппараттар. Балқыма бу түзе отырып, қалпына келтіру қазандығы арқылы айналады. Содан кейін реакция газдары абсорбер арқылы өтеді, онда тотығу өнімдері сумен жұтылады және құрамында сірке альдегиді, ацетон және аздаған пропиональдегид бар $1,5\ldots 2\%$ акролеин ерітіндісі алынады. Ацетальдегид ректификация арқылы оңай бөлінеді, ал акролеинді жақын қайнайтын пропиональдегидтен тазарту үшін сумен экстрактивті айдау қолданылады (қайнау т. = 49°C). Алынған акролеин су мен пропиональдегид қоспасы бар негізгі заттың 99% құрайды.

Акрил қышқылын алу. Акролеиннің акрил қышқылына тотығуы үшін әртүрлі промоторлары бар висмут-молибден оксиді катализаторлары да қолданылады (Te, Co, P және т.б.), бірақ реакцияның шарттары жұмсақ: температура $200\ldots 300^\circ\text{C}$, жанасу уақыты 0,5–2 с. Сірке қышқылы және көміртегі оксидтері 90%-дан астам процестің селективтілігімен жанама өнімдер ретінде түзіледі.

Өнеркәсіптік енгізу үшін пропиленнің акролеинге тотығуын және акролеиннің акрил қышқылына тотығуын біріктіру тиімді.

Екі сатылы процесс ең көп қолданылады (сурет). Бірінші сатыдағы 1-реакторға $4\ldots 7\%$ (көлем) пропилен, $50\ldots 70\%$ (көлем) ауа және $25\ldots 40\%$ (көлем) су буының қоспасы беріледі.



Сурет. Пропиленді акрил қышқылына дейін екі сатылы тотығу схемасы: 1 – бірінші сатыдағы реактор; 2 – қалдық жылу қазандықтары; 3 – екінші сатыдағы реактор; 4 – сіңіргіш

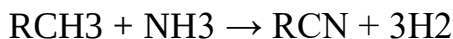
Ол негізінен пропиленнің 300...400 °С-та акролеинге тотығуын қамтиды. Реакция газдары 250...300 °С температураны сақтайтын және акрил қышқылына акролеиннің тотығуы жүретін екінші сатыдағы 3 реакторға бөлінусіз түседі.

Екі реактор да катализатордың стационарлық қабаты бар құбырлы құрылғылар түрінде жасалған және балқытылған тұздармен салқындатылады, олар утилизаторларда 2 жылуды бөліп, су буын шығарады. 3-реактордан кейінгі реакциялық газдар абсорберде 4 сумен өңделеді, онда акрил қышқылы сіңіріледі; газ атмосфераға шығарылады. Ол негізінен пропиленнің 300...400 °С-та акролеинге тотығуын қамтиды. Реакция газдары 250...300 °С температураны сақтайтын және акрил қышқылына акролеиннің тотығуы жүретін екінші сатыдағы 3 реакторға бөлінусіз түседі.

Алынған сулы ерітіндіде сірке қышқылының қоспасы бар 20...30% (массалық) акрил қышқылы бар. Мақсатты өнімді оқшаулау үшін жеткілікті төмен қайнайтын органикалық еріткішпен экстракция қолданылады. Оны сығындыдан тазартады және экстракцияға қайтарады, ал қалдықты түзету арқылы акрил және сірке қышқылдары алынады. Пропилен негізіндегі акрил қышқылының шығымы: 80...85% құрайды.

Көмірсутектердің тотығу аммонолизі.

Көмірсутектер жоғары температурада аммиакпен әрекеттесіп, нитрилдер түзуге қабілетті:

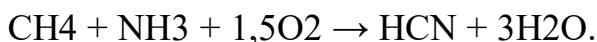


Сонымен қатар нитрилдер альдегидтер мен аммиактан иминдердің дегидрленуінің аралық сатысы арқылы түзіледі: Сонымен қатар, нитрилдер альдегидтер мен аммиактан иминдерді дегидрлеудің аралық сатысы арқылы түзіледі.

Циан қышқылының синтезі. Гидроциан қышқылы HCN – өте жоғары уыттылығымен сипатталатын сұйық (қайнау температурасы = 25,7 °С). Ол

және оның тұздары белгілі бір нитрилдер, цианоген хлориді, ацетон цианогидрин және метакрилаттар алу үшін, сондай-ақ гальванизация және кендерден қымбат металдарды алу үшін кеңінен қолданылады.

Циан қышқылын алудың заманауи әдісі метанның тотығу аммонолизінен тұрады:



Реакция 1000 °С температурада дерлік платина-родий немесе платина-иридий катализаторында пайда болады, тиісті қорытпаның жұқа сымдарынан жасалған тордың бірнеше қабаттары түрінде қолданылады. Метан, аммиак және оттегінің бастапқы қоспасы (ауа түрінде) 1,1:1,0:1,5 көлемдік қатынаста беріледі. Қосымша өнім ретінде СО және СО₂ (метанның тотығуы есебінен), Н₂ және N₂ түзіледі (аммиактың ыдырауына байланысты), бірақ HCN үшін селективтілік айтарлықтай жоғары: 80...83\%.

Олефиндердің тотығу аммонолизі.

Бұл реакциялар циан қышқылының синтезінен механизмі, катализаторлары және процесс жағдайлары бойынша айтарлықтай ерекшеленеді. Олардың негізгі маңызы пропиленнен акрилонитрил алуда:



Акрилонитрил сұйықтық (қайнау температурасы = 77,3 °С), суда аз ериді. Сумен құрамында 12,5% су бар азеотропты қоспа түзеді. Акрилонитрил ауамен 3,0...17,0% (көлем) шегінде жарылғыш қоспалар түзеді. Ол синтетикалық талшықтарды алу үшін мономер ретінде қолданылады – полиакрилонитрил (нитрон), метакрилатпен (акрилон), винилхлоридпен (винон N) және т.б., пластмассалар (стиролмен сополимерлер), синтетикалық каучук (бутадиен бар сополимер) және т.б -цианэтил тобын органикалық қосылыстарға енгізуде.

Пропиленнің тотығу аммонолизі. Пропиленнің тотықтырғыш аммонолизінің катализаторлары пропиленді акролеинге дейін тотықтырғанда қолданылатын катализаторларға ұқсас: висмут молибдаты (Bi₂O₃: MoO₃ = 1:2) промотор – фосфор пентоксиді (висмут-фосфорденум-молиб) қосылған; висмуттың ванадий-молибдаттары, оксидті уран-сурьма катализаторы және т.б. Сондай-ақ Co, Ni, Fe, As, W, Te оксидтерінің және басқа металдар мен сирек жер элементтерінің қоспалары бар көп компонентті катализаторлар көбірек. Бұл катализаторлар таза түрде қолданылады немесе SiO₂, Al₂O₃ және кизельгурға қолданылады. Бұл катализаторлардың барлығы тотығу-тотықсыздану механизмі бойынша жұмыс істейді.

Пропиленді тотықтырғыш аммонолизінің қосалқы өнімдері HCN, CH₃CN, аз мөлшерде HCHO және CH₃CHO (пропиленнің тотығу ыдырауынан түзілген) және CO₂.

Көмірқышқыл газы қоспаның барлық компоненттерінің тотығуынан, бірақ негізінен пропиленнен түзіледі. Пропилен мен альдегидтерден айырмашылығы, нитрилдердің толық тотығуы реакция жағдайында төмен жылдамдықпен жүреді, сондықтан селективтілік конверсия дәрежесіне аз тәуелді болады.

Пропиленнің тотығу аммонолизі процесі сұйық қабат аппараттарында жүргізіледі.

Тотығу $C_3H_6:NH_3:O_2$ көлемдік қатынасын $1:(0,9\div 1,1):(1,8\div 2,4)$ диапазонында сақтай отырып, ауамен жүзеге асырылады. Реактордан шығатын қоспаның құрамында түрленбеген аммиак болуы маңызды, өйткені әйтпесе альдегидтер мен CO_2 шығымы артады. Кейбір артық оттегі де қажет, ол пропилен және аммиакпен бірге катализатордың белсенділігі мен селективтілігін арттыруға қолайлы ортаның тотығу-тотықсыздану қасиеттерін қамтамасыз етеді.

Өртүрлі қондырғылар мен катализаторларда пропиленнің тотығу аммонолизі процесі $370\ldots 500\text{ }^{\circ}C$ және $0,2\ldots 1,4\text{ МПа}$ температурада жүргізіледі. Байланыс уақыты 6 с, пропиленді 95% дейін конверсиялау жылдамдығын қамтамасыз етеді. Бұл ретте пропилен фракциясының құрамында $5\ldots 40\%$ пропан болуы мүмкін, бұл оның құнын төмендетеді. Сипатталған жағдайларда акрилонитрил үшін процестің селективтілігі $80\ldots 85\%$ құрайды, ал қосалқы өнімдер циан қышқылы мен ацетонитрил тауарлық өнім ретінде шығарылады, бұл акрилонитрилдің өзіндік құнын төмендетеді.

3. Фтал, малеин және басқа циклді ангидридтердің синтезі. Көмірсутектердің газ-фазалы гетерогенді каталитикалық тотығуы жоғары термиялық-тотықтырғыштық тұрақтылығы бар ди- және тетракарбон қышқылдарының ангидридтерін (малеин, фтал және т.б.) синтездеу үшін үлкен практикалық мәнге ие болып табылады.

Фтал ангидридi - олардың ең маңызды өкiлi. Бұл қатты кристалды зат (б.т. = $130,8\text{ }^{\circ}C$; т.жану = $284,5\text{ }^{\circ}C$). Фтал ангидридiнiң қолданылу саласы оны глицеринмен, пентаэритритолмен және басқа көп атомды спирттермен поликонденсациялау арқылы полимерлердi алу болып табылады.

Полимерлi материалдарды пластификатор ретiнде $C_4\text{--}C_8$ спирттерi бар фтал қышқылының күрделi эфирлерi, ал оның метил және этил эфирлерi қансорғыш жәндiктерге қарсы репелленттер ретiнде қолданылады. Бояғыштарды синтездеу үшiн аз мөлшерде фтал ангидридi қолданылады. Фтал ангидридiн нафталиндi тотықтыру арқылы, сондай-ақ қымбат емес оксилол негiзiнде алуға болады.

Малеин ангидридi - кристалды зат (б.т. $52,8\text{ }^{\circ}C$, қайнау т. $200\text{ }^{\circ}C$). Ол суда еридi және онымен малеин қышқылына гидролизденедi. Соңғысы қыздырылған кезде фумар қышқылына (транс-изомер) изомерленуге қабiлеттi, оны малеин ангидридiн синтездеу кезiнде ескеру қажет. Малеин ангидридi қанықпаған полиэфирлер өндiрiсiнде қолданылады.

Малеин ангидридiн бензолды ауамен газ-фазалық тотықтыру арқылы немесе бутендер немесе бутан негiзiнде алуға болады. Пиромеллиттiк диангидридтi ароматты диаминдермен поликонденсациялау нәтижесiнде алынған полиимидтер сияқты ыстыққа төзiмдi полимерлердi синтездеу үшiн пиромеллиттiк диангидрид қолданылады. Пиромеллиттiк диангидрид дюреннiң газ-фазалық тотығуы арқылы шығымy 50% -дан аз болады. Барлық осы

процестердің типтік катализаторлары олефиндердің тотығуы мен тотығу аммонолизінде қолданылатын катализаторлардан айырмашылығы, олефиндердің тотықсыздану реакцияларымен сипатталатын ванадий пентоксидіне негізделген композициялар болып табылады.

V₂O₅-ке әртүрлі оксидтер (TiO₂, MoO₃), сонымен қатар сульфаттар мен фосфаттар қосылып, катализатордың белсенділігі мен селективтілігін арттырады.

Фтал ангидридін алу. Фтал ангидридi одан әpi тотығуға салыстырмалы түрде тұрақты, сондықтан реакция нафталин толығымен дерлік конверсияланғанша жүреді.

Нафталиннің тотығуының ең тиімді катализаторы силикагельге K₂SO₄ қосылған V₂O₅ болып табылады, ол 360...400 °C температурада 90% фтал ангидридiнiң шығуын қамтамасыз етеді.

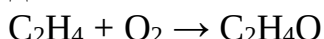
Нафталинді тотықтыру және о-ксилолды тотықтыру технологиясы ұқсас және шикізаттың екі түрін де өңдей алатын зауыттар бар. Процесс атмосфералық қысымда және ауамен араласқанда жарылыс қаупі бар концентрация шегінен тыс болатын 0,7...0,9% (көлем) реагент концентрациясын қамтамасыз ете отырып, ауаның үлкен артықшылығында жүргізіледі. Ең көп тарағандары қайнаған су конденсаты немесе нитрит-нитрат қоспасы арқылы салқындатылған катализатор қабаты бар көп құбырлы реакторлар, өндірістік жұбы бар.

Нафталиннен фтал ангидридін алу технологиясы бойынша балқытылған нафталин 100 °C температурада бірнеше көпіршікті қақпақшалары бар буландырғышқа беріледі. Онда ауаның бір бөлігі (аппаратта алдын ала қыздырылған) енгізіледі, ол 8...10% концентрацияға дейін нафталин буларымен қаныққан, ол жоғарғы жарылу шегінен асып түседі. Қалған ауа жылу алмастырғышта жылытылатын ыстық реакциялық газбен, нафталин буымен қаныққан ауамен араласады және қоспасы құбырлы реакторға беріледі. Реактор циркуляциялық балқытылған тұздар арқылы салқындатылады, ал жоғары қысымды бу (5 МПа дейін) қалдық жылу қазандығында түзіледі. Бұл су тотықтырғыш ауаны пайдалану үшін пайдаланылады. Ыстық реакциялық газдар жылу алмастырғышта ауаға жылу береді, содан кейін жылу алмастырғышта салқындатылады, онда олар төмен қысымды бу шығарады немесе қалдық жылу қазандығына баратын су конденсатын қыздырады. Содан кейін салқындатылған реакция газдары маймен салқындатылған қанатты түтіктері бар кезектесіп жұмыс істейтін екі конденсатордың жүйесіне түседі. Фтал ангидридi қатты күйде құбырларға тұндырады; Ол жеткілікті мөлшерде жиналған кезде газ ағыны екінші конденсаторға ауыстырылады, ал біріншісі ыстық маймен қыздырылады. Балқытылған фтал ангидридi конденсатордан аралық резервуарға құйылады, одан ол тазартуға екі вакуумды түзету колонналарының жүйесіне жіберіледі. Біріншіде көбірек ұшқыш заттар дистилляцияланады, ал екіншісінен дистиллят ретінде таза фтал ангидридi алынады. Жеңіл дистилляттар және екінші бағанның ауыр қалдығы жағылады. Конденсаторлардан кейінгі қалдық газ пеште жағылады.

Этиленоксидін алу (Гетерогенді катализ арқылы этилен оксиді (C_2H_4O) алу).

Химия өнеркәсібінде этиленгликоль, анионды беттік белсенді заттар және басқа органикалық қосылыстар сияқты әртүрлі өнімдерді синтездеу үшін қолданылатын маңызды процесс болып табылады. Этилен оксиді – катализаторлардың қатысуымен этилен мен оттегінен алынатын маңызды аралық өнім.

Гетерогенді катализ арқылы этилен оксидін алу процесі катализатордың, әдетте металдар мен олардың оксидтерінің, мысалы, күміс (Ag), алтын (Au) немесе мыс (Cu) сияқты осы процесте белсенділігі жоғары, оттегімен этиленнің реакциясына негізделген. Негізгі химиялық реакция этиленнің тотығуынан этилен оксидін түзеді:



Бұл процесте гетерогенді катализаторлар басты рөл атқарады. Этилен оксидін синтездеу үшін кеңінен қолданылатын катализаторлар арасында:

- Күміс (Ag): Ол этилен оксидін алу үшін ең тиімді катализаторлардың бірі болып табылады, өйткені күміс этилен тотығу реакциясында тамаша белсенділікке ие. Дегенмен, күміс температура жағдайларына және оттегі концентрациясына сезімтал.

- Метал оксидтері: Кейбір жағдайларда ванадий (V_2O_5), молибден (MoO_3) және т.б. сияқты металдар мен олардың оксидтерінің қосындысынан тұратын катализаторлар қолданылады. Бұл катализаторлар процестің селективтілігін жақсартуға және этилен оксидінің шығуын арттыруға көмектеседі.

- Алтын (Au) және мыс (Cu): Басқа металдармен бірге қолданылатын алтын да этилен оксидінің синтезі үшін тиімді катализатор бола алады. Дегенмен, алтын күміске қарағанда аз қолданылады.

Гетерогенді катализде этилен оксидін алу процесі бірнеше кезеңдерді қамтиды:

- Этилен мен оттегін дайындау: Этилен (C_2H_4) және оттегі (O_2) белгілі бір қатынаста беріледі. Жоғары селективтілікке қол жеткізу және жанама реакцияларды азайту үшін оттегі мен этилен арақатынасын оңтайландыру маңызды.

- Тотығу реакциясы: Этилен мен оттегі катализатордың қатысуымен әрекеттеседі. Реакция катализатордың бетінде жүреді, онда оттегі белсендіріледі және этилен тотығады, этилен оксиді (C_2H_4O) түзіледі.

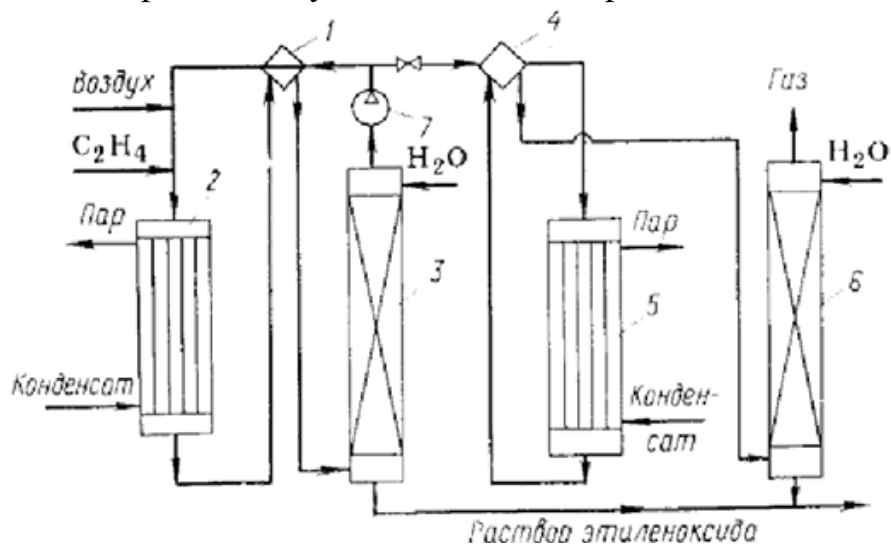
- Жылу жағдайлары: Процесс температураны дәл бақылауды қажет етеді, өйткені жоғары температура көмірқышқыл газы немесе альдегидтер сияқты жанама өнімдердің түзілуіне әкелуі мүмкін. Шамамен 200–300°C температурада этиленнің тотығуы.

- Реакциядан кейін этилен оксиді басқа газдар мен өнімдерден бөлініп, артық оттегі мен жанама өнімдер жойылады.

Шамадан тыс температура немесе процестің дұрыс орнатылмауы этиленнің көмірқышқыл газына дейін толық тотығуына әкелуі мүмкін. Жанама өнім ретінде сірке альдегиді (C_2H_4O) түзілуі мүмкін.

Жанама реакцияларды азайту үшін температураның, қысымның және реагент концентрациясының оңтайлы жағдайларын сақтау маңызды.

Төмендегі сұлбадан алу технологиясы көрсетілген.



Сурет. Этиленді ауамен тотықтыру арқылы этилен оксидін алу схемасы: 1, 4 – жылу алмастырғыштар; 2, 5 – реакторлар; 3, 6 – сіңіргіштер; 7 – компрессор

α -оксидінің жалпы шығымы орташа селективтілігі ~65% және этилен конверсиясының жалпы дәрежесі ~90% болатын этилен үшін 60% құрайды. Жаңа қондырғыларда әр кезеңнен кейін газ айналымымен үш сатылы тотығу енгізілді, этилен оксиді бойынша өнімділік 65%-ға жетеді.