
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

ЧЕТВЕРТОЕ ИЗДАНИЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

*Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образо-
вания в качестве учебника для студентов
химико-технологических специальностей вузов*



МОСКВА
ХИМИЯ
1988

ББК 6П7.5-
Л33
УДК 661.7 (075.8)

Рецензент: чл.-корр. АПН СССР проф. В. А. Проскуряков

Лебедев Н. Н.

Л33 Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. — М. Химия, 1988. — 592 с.: ил.
ISBN 5—7245—0008—6

В четвертом (3-е издание вышло в 1981 г.) издании дано описание важнейших исходных веществ и производств многотоннажных органических продуктов. Материал систематизирован по типовым химическим процессам: галогенирование, гидролиз, гидратация и дегидратация, этерификация, амидирование, сульфатирование, сульфирование и нитрование, окисление, гидрирование и дегидрирование.

Книга предназначена для студентов химико-технологических специальностей вузов. Она представляет также интерес для специалистов, работающих в области основного органического синтеза и нефтехимии, а также смежных отраслей химической технологии.

Л $\frac{2803010000-076}{050 (01) -88}$ 76—88

ББК 6П7.5

ISBN 5—7245—0008—6

© Издательство «Химия», 1975
© Издательство «Химия», 1988, с изменениями.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----------|
| Предисловие | 7 |
| Введение | 8 |
| ГЛАВА 1. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА 23 | |
| <i>Парафины</i> | 23 |
| Выделение низших парафинов | 24 |
| Выделение высших парафинов | 27 |
| Изомеризация парафинов | 29 |
| <i>Олефины</i> | 31 |
| Теоретические основы процессов крекинга и пиролиза | 34 |
| Технология процессов пиролиза и крекинга | 40 |
| Выделение и концентрирование олефинов | 44 |
| Получение олефинов реакциями их взаимного превращения | 53 |
| <i>Ароматические углеводороды</i> | 57 |
| Ароматизация нефтепродуктов | 59 |
| Коксование каменного угля | 64 |
| Выделение и концентрирование ароматических углеводородов | 67 |
| Получение ароматических углеводородов изомеризацией и деалки- лированием | 70 |
| <i>Ацетилен</i> | 73 |
| Получение ацетилена из карбида кальция | 75 |
| Получение ацетилена из углеводородов | 78 |
| <i>Оксид углерода и синтез-газ</i> | 84 |
| Каталитическая конверсия углеводородов | 84 |
| Термическая газификация топлив | 88 |
| ГЛАВА 2. ПРОЦЕССЫ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ 93 | |
| <i>Характеристика процессов галогенирования</i> | 93 |
| <i>Радикально-цепное хлорирование</i> | 97 |
| Химия и теоретические основы процесса | 97 |
| Технология жидкофазного хлорирования | 100 |
| Технология газофазного хлорирования | 107 |
| <i>Ионно-каталитическое галогенирование</i> | 116 |
| Аддитивное галогенирование с помощью свободных галогенов | 116 |
| Гидрогалогенирование | 122 |
| Хлорирование ароматических соединений в ядро | 128 |
| Галогенирование кислород- и азотсодержащих соединений | 131 |
| <i>Сочетание процессов хлорирования</i> | 136 |
| Процессы расщепления, их сочетание с процессами хлорирования | 137 |
| Окислительное хлорирование и сочетание его с хлорированием | 144 |

| | |
|--|-----|
| <i>Процессы фторирования</i> | 150 |
| Фторирование фтором и высшими фторидами металлов | 150 |
| Фторирование фторидом водорода и его солями. Производство фторолефинов | 153 |

ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ ГИДРОЛИЗА, ГИДРАТАЦИИ, ДЕГИДРАТАЦИИ, ЭТЕРИФИКАЦИИ И АМИДИРОВАНИЯ 159

| | |
|---|-----|
| <i>Гидролиз и щелочное дегидрохлорирование хлорпроизводных</i> | 161 |
| Химия и теоретические основы процессов | 161 |
| Производство хлоролефинов и α -оксидов щелочным дегидрохлорированием | 166 |
| Производство спиртов и фенолов щелочным гидролизом | 168 |
| <i>Гидратация и дегидратация</i> | 172 |
| Химия и теоретические основы процессов | 173 |
| Гидратация слефинов и ацетилен | 177 |
| Процессы дегидратации | 187 |
| <i>Этерификация</i> | 192 |
| Химия и теоретические основы процесса | 192 |
| Технология синтеза эфиров карбоновых кислот | 199 |
| Получение эфиров из хлорангидридов. Карбонаты и эфиры кислот фосфора | 207 |
| <i>Синтез и превращения азотпроизводных кислот</i> | 210 |
| Синтез и превращения азотпроизводных карбоновых кислот | 210 |
| Синтез и превращения азотпроизводных угольной кислоты | 218 |

ГЛАВА 4. ПРОЦЕССЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ 225

| | |
|--|-----|
| <i>Характеристика процессов алкилирования</i> | 225 |
| <i>Алкилирование по атому углерода</i> | 229 |
| Химия и теоретические основы алкилирования ароматических соединений | 230 |
| Технология алкилирования ароматических углеводородов | 236 |
| Алкилирование фенолов | 244 |
| Алкилирование парафинов | 250 |
| <i>Алкилирование по атомам кислорода, серы и азота</i> | 254 |
| О-Алкилирование | 254 |
| S-Алкилирование | 258 |
| N-Алкилирование | 260 |
| <i>Процессы β-оксидалкилирования и другие синтезы на основе α-оксидов</i> | 269 |
| Химия и теоретические основы процессов | 269 |
| Технология синтезов из α -оксидов | 275 |
| <i>Винилирование</i> | 285 |
| Винилирование, катализируемое солями переходных металлов | 285 |
| Винилирование, катализируемое щелочами | 288 |
| <i>Алкилирование по атомам других элементов</i> | 291 |
| Синтез кремнийорганических соединений | 291 |
| Алюминийорганические соединения и синтезы на их основе | 296 |

ГЛАВА 5. ПРОЦЕССЫ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ, СУЛЬФИРОВАНИЯ И НИТРОВАНИЯ 304

| | |
|---|-----|
| <i>Сульфатирование спиртов и олефинов. ПАВ типа алкилсульфатов</i> | 304 |
| <i>Процессы сульфирования. ПАВ типа алкен- и аренсульфонатов</i> | 314 |
| <i>Сульфохлорирование и сульфоокисление парафинов. ПАВ типа алкан-сульфонатов</i> | 323 |
| <i>Нитрование</i> | 329 |
| Нитрование ароматических соединений | 329 |
| Нитрование парафинов | 332 |

ГЛАВА 6. ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ 338

| | |
|--|-----|
| <i>Характеристика процессов окисления</i> | 338 |
| <i>Радикально-цепное окисление</i> | 344 |
| Теоретические и инженерные основы процесса | 344 |
| Окисление углеводов в гидропероксиды. Синтез фенола и ацетона | 356 |
| Окисление парафинов | 365 |
| Окисление нафтенных и их производных | 372 |
| Окисление метилбензолов в ароматические кислоты | 382 |
| Окисление насыщенных альдегидов и спиртов | 391 |
| <i>Гетерогенно-каталитическое окисление углеводов и их производных</i> | 398 |
| Теоретические и инженерные основы процесса | 399 |
| Окисление олефинов по насыщенному атому углерода | 405 |
| Окислительный аммонолиз углеводов | 409 |
| Синтез фталевого, малеинового и других циклических ангидридов | 415 |
| Производство этиленоксида | 420 |
| <i>Окисление олефинов в присутствии металлокомплексных катализаторов</i> | 424 |
| Эпоксидирование ненасыщенных соединений | 425 |
| Окисление и окислительное сочетание олефинов при катализе комплексами металлов | 431 |

ГЛАВА 7. ПРОЦЕССЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ 438

| | |
|--|-----|
| <i>Теоретические основы процессов</i> | 442 |
| Термодинамика реакций дегидрирования и гидрирования | 442 |
| Катализаторы, механизм и кинетика реакций дегидрирования и гидрирования | 447 |
| <i>Химия и технология процессов дегидрирования</i> | 453 |
| Дегидрирование и окисление спиртов | 454 |
| Дегидрирование алкилароматических соединений. Производство стирола и его гомологов | 459 |
| Дегидрирование парафинов и олефинов. Производство бутадиена и изопрена | 464 |

| | |
|--|-----|
| <i>Химия и технология процессов гидрирования</i> | 478 |
| Гидрирование углеводородов | 479 |
| Гидрирование кислородсодержащих соединений | 483 |
| Гидрирование азотсодержащих соединений | 491 |
| Технология жидкофазного гидрирования | 497 |
| Технология газофазного гидрирования | 503 |

ГЛАВА 8. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА . . . 507

| | |
|--|-----|
| <i>Синтезы из оксида углерода и водорода</i> | 507 |
| <i>Процесс оксосинтеза</i> | 514 |
| <i>Синтез карбоновых кислот и их производных на основе оксида углерода</i> | 524 |

ГЛАВА 9. ПРОЦЕССЫ КОНДЕНСАЦИИ ПО КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ . . . 531

| | |
|---|-----|
| <i>Конденсация альдегидов и кетонов с ароматическими соединениями</i> | 533 |
| <i>Синтез ацеталей и реакция Принса. Получение изопрена</i> | 538 |
| <i>Конденсация альдегидов и кетонов с азотсодержащими основаниями. Получение капролактама</i> | 544 |
| <i>Реакции типа альдольной конденсации</i> | 556 |
| <i>Рекомендательный список литературы</i> | 572 |
| <i>Предметный указатель</i> | 573 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

В предлагаемом читателю четвертом издании учебника по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза сохранена теперь уже принятая в большинстве вузов систематизация материала по основным химическим процессам данной отрасли промышленности. Это позволяет в необходимом единстве и без повторений изложить теоретические основы каждого процесса (его химию, термодинамику, механизм, кинетику и катализ) и на этой базе обосновать выбор условий синтеза и типа реакторов, обеспечивающие высокую производительность и селективность. Технологические схемы приводятся в упрощенном, принципиальном виде, обычно в приложении к технологии одного из важнейших продуктов, получаемых при помощи данного процесса. При этом дается обзор альтернативных путей производства основных продуктов и их технико-экономическое сравнение. По убеждению автора, учитывая очень большое число получаемых в данной отрасли продуктов, только такой способ изложения материала будет способствовать глубокому пониманию студентами химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза.

В данном издании сокращен или устранен устаревший или менее важный материал, за счет чего учебник дополнен изложением более новых производств, особенно связанных с переработкой оксида углерода и метанола, которые можно базировать не только на нефти и газе, но и на ископаемых углях.

В учебнике по-прежнему отсутствуют примеры технологических расчетов, которые более целесообразно осваивать в другом курсе — основах проектирования и оборудовании данной отрасли промышленности.

Несмотря на то, что в учебнике имеется значительный объем теоретического материала, большая часть книги носит описательный характер, свойственный технологической литературе. При традиционной методике обучения расчет строится на запоминании множества фактов. Чтобы обучение стало более познавательным, имеет смысл использовать разные приемы, стимулирующие самостоятельную и творческую работу над книгой. К ним относятся написание рефератов, разработка не приведенных в учебнике технологических схем или их узлов, организация дискуссий по этим проблемам и др.

Что касается номенклатуры, в данном издании в основном сохранены традиционные названия химических соединений, продуктов или их торговых марок, широко используемых в технологии. Вместе с тем наряду с упорядочением бытующих наименований применяются систематические названия, рекомендованные правилами ИЮПАК.

Автор выражает большую признательность проф. В. А. Прохурякову и сотрудникам его кафедры, взявшим на себя труд по рецензированию учебника.

ВВЕДЕНИЕ

Производство органических веществ зародилось очень давно, но первоначально оно базировалось на переработке растительного или животного сырья — выделение ценных веществ (сахар, масла) или их расщепление (мыло, спирт и др.). Органический синтез, т. е. получение более сложных веществ из сравнительно простых, зародился в середине XIX века на основе побочных продуктов коксования каменного угля, содержавших ароматические соединения. Затем, уже в XX веке как источники органического сырья все большую роль стали играть нефть и природный газ, добыча, транспорт и переработка которых более экономичны, чем для каменного угля. На этих трех видах ископаемого сырья главным образом и базируется промышленность органического синтеза. В процессах их физического разделения, термического или каталитического расщепления (коксование, крекинг, пиролиз, риформинг, конверсия) получают пять главных групп исходных веществ для синтеза многих тысяч других соединений:

- 1) парафины (от метана CH_4 до углеводородов C_{15} — C_{40});
- 2) олефины (C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10});
- 3) ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, нафталин);
- 4) ацетилен;
- 5) оксид углерода и синтез-газ (смесь CO и H_2).

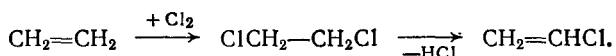
В своем развитии промышленность органического синтеза разделилась на ряд отраслей (технология красителей, лекарственных веществ, пластических масс, химических волокон и др.), среди которых важное место занимает промышленность основного органического и нефтехимического синтеза. Термин «основной» (или «тяжелый») органический синтез охватывает производство многотоннажных продуктов, служащих основой для всей остальной органической технологии. В свою очередь, термин «нефтехимический» синтез появился в связи с перебазируванием технологии органических веществ на нефтяное сырье и в обычном смысле слова (исключая получение неорганических веществ и полимеров) охватывает первичную химическую переработку углеводородов нефтяного происхождения. В этом плане он является частью основного органического синтеза, чем и обусловлено их объединенное название.

Важнейшие продукты основного органического и нефтехимического синтеза

Продукты этой отрасли промышленности отличаются большим многообразием строения, свойств и областей применения. Это различные углеводороды, хлор- и фторпроизводные, спирты и фенолы, простые эфиры, альдегиды и кетоны, карбоновые кис-

лоты и их производные (сложные эфиры, ангидриды, нитрилы и др.), амины и нитросоединения, вещества, содержащие серу и фосфор, и т. д. По назначению все они подразделяются на две группы: промежуточные продукты для синтеза других веществ в этой же или других отраслях органической технологии и продукты целевого применения в разных отраслях народного хозяйства.

Промежуточные продукты. Многие вещества, почти не имеющие целевого применения в народном хозяйстве, производят главным образом для того, чтобы на их основе синтезировать другие ценные соединения. Это — промежуточные продукты органического синтеза. Так, основную массу 1,2-дихлорэтана производят для последующей переработки в винилхлорид:



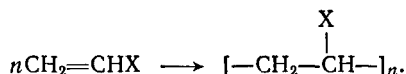
То же самое относится ко многим другим хлорпроизводным, альдегидам, олефиноксидам и прочим продуктам.

Роль, масштабы производства и ассортимент промежуточных продуктов очень велики, так как синтез даже сравнительно простых, а тем более сложных органических соединений из парафинов, олефинов и других соединений протекает через ряд промежуточных стадий.

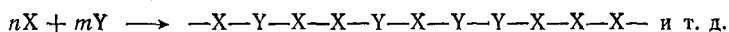
Мономеры и исходные вещества для полимерных материалов.

Их производство занимает одно из самых важных мест в основном органическом и нефтехимическом синтезе, обеспечивающем сырьем промышленность пластических масс, синтетического каучука, синтетических лаков, клеев, пленочных материалов, волокон.

Все синтетические полимеры получают двумя основными способами — полимеризацией и поликонденсацией. Для первой из этих реакций требуются мономеры, т. е. вещества, способные под влиянием тепла, света, облучения или катализаторов соединяться друг с другом без выделения каких-либо низкомолекулярных соединений и давать длинные цепи полимера с теми же элементарными звеньями, как в исходном мономере:

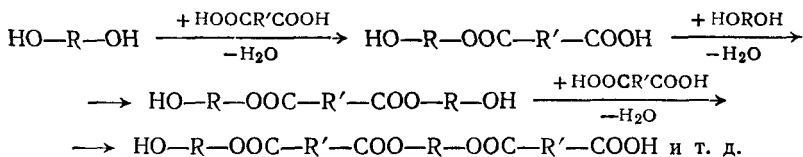


Сополимеризация двух или более разных мономеров дает полимеры, макромолекулы которых состоят из чередующихся в различном порядке звеньев исходных мономеров:



При поликонденсации, как правило, выделяется низкомолекулярное вещество (H_2O , HCl и др.), а состав образующихся полимеров отличается от состава взятых реагентов. Последние поэтому правильнее называть не мономерами, а исходными веществами для синтеза поликонденсационных полимеров. Чтобы

происходил непрерывный рост макромолекулы, исходные вещества должны иметь не менее двух функциональных групп, способных реагировать друг с другом. Так, при образовании полиэфиров взаимодействуют гидрокси- и карбокси-группы:

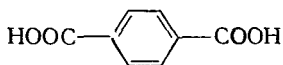


Среди полимеризующихся мономеров наибольшее значение получили соединения с двойной углерод-углеродной связью. Из таких мономеров отметим моноолефины (этилен, пропилен, изобутен), диены (бутадиен-1,3 и изопрен, являющийся основой при получении каучука) и стирол. Важны также виниловые и различные галогенсодержащие мономеры: винилацетат $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OSOCN}_3$, винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, акриловые мономеры, например акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CHCN}$, метилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOSN}_3$.

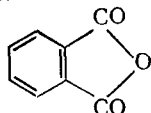
Исходные вещества для поликонденсационных процессов принадлежат к разнообразным ди- и полифункциональным соединениям. Это — фосген COCl_2 , дикарбоновые кислоты, их ангидриды и хлорангидриды, а также ряд поликарбоновых кислот и их ангидридов, гликоли и полигликоли, диамины:



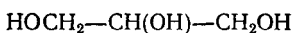
адипиновая кислота



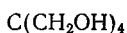
терефталевая кислота



фталевый ангидрид



глицерин



пентаэритрит



гексаметилендиамин

Фенол, формальдегид, меламина, их гомологи и аналоги приобрели большое значение для производства фенолоальдегидных, карбамино- и меламиноформальдегидных полимеров. Ряд дихлорпроизводных $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$, кремнийорганических соединений R_2SiCl_2 и диизоцианатов $\text{OC}=\text{NRN}=\text{CO}$ применяют для производства полисульфидов, силоксановых полимеров, полиуретанов.

При реакциях полимеризации и поликонденсации очень важное значение имеет чистота реагентов. Содержащиеся в них примеси могут ингибировать реакцию или обрывать рост цепи молекулы при полимеризации, нарушать нужное соотношение исходных веществ при поликонденсации, приводя к полимерам со слишком малой молекулярной массой и пониженными техническими показателями. В этом отношении к продуктам основного органического и нефтехимического синтеза предъявляют

очень высокие требования, причем чистота мономеров нередко должна соответствовать содержанию основного вещества 99,8—99,9 % и более.

Пластификаторы и другие вспомогательные вещества для полимерных материалов. В производстве синтетических полимеров и изделий из них наряду с мономерами и исходными веществами большую роль играют пластификаторы и другие вспомогательные вещества, которые способствуют процессу синтеза или улучшают технические свойства получаемых полимеров и изделий.

Пластификаторами (или мягчителями) называют вещества, добавляемые к некоторым полимерам в количестве до 30—40 % для улучшения их пластических, эластических свойств. Это необходимо, во-первых, при переработке полимеров прессованием, вальцеванием и другими методами, для чего полимеры должны быть достаточно текучими, и, во-вторых, при эксплуатации готовых изделий, которые должны отличаться достаточной эластичностью, не растрескиваться при хранении и работе и т. п. Основные требования к пластификаторам — совместимость с полимером и низкая летучесть, определяющие качество изделий и длительность их службы без потери пластификатора.

Одной из важнейших групп пластификаторов являются высококипящие сложные эфиры, например дибутил- и диоктилфталаты, трикрезилфосфат, некоторые эфиры высших спиртов с дикарбоновыми кислотами или высших карбоновых кислот с двухатомными спиртами. В качестве мягчителей для синтетических каучуков наряду с минеральными маслами применяют синтетические продукты — алкилароматические углеводороды, низшие полиолефины и др.

Промышленность основного органического и нефтехимического синтеза производит также другие вспомогательные вещества, используемые в технологии полимеров: инициаторы и катализаторы, ускоряющие полимеризацию, регуляторы и ингибиторы, ограничивающие рост цепи или вообще препятствующие полимеризации, стабилизаторы, позволяющие избежать разложения полимерных материалов при эксплуатации изделий.

Синтетические поверхностно-активные и моющие вещества. Поверхностно-активные свойства появляются у органических веществ, содержащих в молекуле гидрофобную группу и наряду с ней гидрофильную (полярную) группировку, способную к сольватации водой. В обычном мыле — натриевой соли стеариновой или пальмитиновой кислоты RCOONa роль этих групп выполняют соответственно длинная углеводородная цепь и карбоксилатная группа.

Ввиду такой особенности строения поверхностно-активное вещество (ПАВ) концентрируется на поверхности раздела фаз, ориентируясь своей гидрофобной группой к масляно-жировому компоненту системы, а гидрофильной — к воде. В результате значительно уменьшается поверхностное натяжение, что способствует хорошему смачиванию материала и переходу загрязнений

в воду. Поверхностно-активные вещества обладают также эмульгирующими и диспергирующими свойствами, пенообразующей способностью.

Поверхностно-активные и моющие вещества особенно широко применяют в быту для стирки тканей и изделий из них и чистки различных предметов. В текстильной промышленности их используют для обработки тканей перед крашением, для мойки шерсти и волокна, в машиностроении и металлообработке — при резании металлов, для очистки деталей от масел и механических загрязнений, в парфюмерной промышленности — как компоненты туалетного мыла и косметических средств. В химической технологии они служат эмульгаторами при гетерофазных реакциях (в особенности при эмульсионной полимеризации), для изготовления стабильных эмульсий пестицидов, используемых в быту и сельском хозяйстве. Поверхностно-активные вещества все шире применяют при флотации руд, в производстве пенобетонов и других строительных материалов, в нефтяной промышленности, где использование ПАВ позволяет существенно повысить выработку месторождений.

Поверхностно-активные и моющие вещества разделяют на ионогенные и неионогенные, отличающиеся наличием или отсутствием групп, способных к диссоциации в водных растворах. Ионогенные вещества в свою очередь бывают анионо- и катионоактивными, в которых поверхностно-активные свойства определяются соответственно анионом или катионом, образующимся при диссоциации.

К анионоактивным веществам относятся наиболее важные промышленные моющие вещества, в том числе мыла — обычное и получаемое из синтетических жирных кислот (активная часть молекулы — группа RCOO^-). Такие ПАВ имеют щелочную реакцию и способствуют разрушению тканей, дают с солями магния и кальция нерастворимые соли, что снижает их моющие свойства в жесткой воде, проявляют активность лишь при значительной концентрации в воде. Эти недостатки в значительной степени отсутствуют у современных синтетических анионоактивных веществ, большинство которых представляют собой натриевые соли органических сульфокислот и кислых эфиров серной кислоты. К их числу принадлежат алкиларенсульфонаты $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{ONa}$, алкилсульфонаты RSO_2ONa и алкилсульфаты ROSO_2ONa с алкильными группами C_{12} — C_{18} .

Катионоактивные моющие вещества имеют сравнительно небольшое практическое значение. Они чаще всего представляют собой соли аминов или четвертичных аммониевых оснований, например соль алкилбензилтриметиламмония $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$.

В последние годы начали все шире использовать неионогенные моющие вещества. Их синтезируют из этиленоксида и различных органических соединений — карбоновых кислот, спиртов, аминов и других веществ с активными атомами водорода. Гидро-

фильные свойства им придает оксиэтильная цепь, например $R(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$.

В целях улучшения моющих свойств и уменьшения расхода поверхностно-активное вещество смешивают с различными добавками; эти композиции называются моющими средствами (в отличие от моющих веществ). В их рецептуру (например, стиральных порошков) входят фосфат, пирофосфат или гексаметафосфат натрия, силикат, сульфат и карбонат натрия, пербораты, карбоксиметилцеллюлоза (Целл. — OCH_2COONa). Одни из них добавляют для создания слабощелочной среды или улучшения коллоидной структуры раствора, другие служат отбеливателями либо предотвращают обратное отложение загрязнений на ткани.

Поскольку поверхностно-активные вещества после их употребления попадают в сточные воды, важным требованием является высокая степень их биоразлагаемости, т. е. способности к окислению в безвредные вещества под влиянием микроорганизмов, находящихся в естественных водоемах. Это налагает определенные ограничения на строение входящего в состав ПАВ углеводородного остатка, который не должен быть разветвленным.

Синтетическое топливо, смазочные масла и добавки к ним.

Многие продукты основного органического и нефтехимического синтеза имеют важное значение в автомобильном транспорте, авиации, ракетной технике и других областях. К ним относятся синтетические моторные и ракетные топлива, смазочные масла, присадки, улучшающие свойства топлив и масел, антифризы, препятствующие замерзанию охлаждающих жидкостей, тормозные и гидравлические жидкости.

В свое время органический синтез решил проблему получения углеводородов из CO и H_2 , что позволило производить жидкое топливо из угля. Затем для двигателей внутреннего сгорания потребовалось высокооктановое топливо, и был осуществлен синтез изопарафинов, особенно изооктана $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$. В качестве высокооктановых компонентов моторных топлив применяют изопропилбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, а в последнее время становятся перспективными метанол, *трет*-бутилметилэфир $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$ и др.

В настоящее время для синтетического топлива имеется новый потребитель — ракетная техника. В жидкостных ракетных системах используют синтетические горючие (метанол, этанол, этиламины, диметилгидразин, некоторые металлорганические соединения), имеющие существенные преимущества перед углеводородными горючими.

Смазочные масла до сих пор получают большей частью из нефти, однако развитие новой техники предъявляет все более высокие требования, которым минеральные масла не в состоянии удовлетворить. Эксплуатация двигателей в широком интервале температур (от -60 до 300°C и выше), возможность их запуска при низкой температуре, высокие нагрузки при большом

числе оборотов потребовали создания синтетических смазочных масел. Они должны быть малолетучими, не вызывать коррозию металлов, не застывать при низкой температуре, достаточно противостоять окислению и термическому разложению. Ценным качеством смазочных масел является малая зависимость вязкости от температуры. К специальным маслам предъявляют требования высокой теплостойкости, обеспечивающей возможность длительной работы при 300—400 °С.

Синтетические смазочные масла принадлежат к нескольким группам органических соединений, из которых важнейшими являются следующие: синтетические углеводороды (низшие полимеры олефинов и алкилированные ароматические углеводороды); сложные эфиры двухосновных карбоновых кислот и высших одноатомных спиртов, а также высших монокарбоновых кислот и многоатомных спиртов; высококипящие фторуглероды и фторхлоруглероды (в них атомы водорода полностью замещены на галоген); кремнийорганические полимеры с силоксановой связью Si—O—Si .

Все большее значение приобретают различные присадки, повышающие эксплуатационные качества топлив и масел и их стабильность при хранении. Антиокислительные присадки к топливу и смазочным маслам, а также к полимерам (например, алкилированные фенолы) замедляют цепные реакции автоокисления. Другие присадки понижают температуру застывания масел (депрессоры), улучшают их вязкостные свойства (вязкостные присадки), препятствуют коррозии металлов (ингибиторы коррозии) и т. д.

Растворители и экстрагенты. До недавнего времени выбор растворителей и экстрагентов был весьма ограничен — главным образом бензин, бензол и этанол. С развитием промышленности и всего народного хозяйства потребовались вещества с различной специфической растворяющей и экстрагирующей способностью по отношению к соединениям разных классов. Синтетические растворители должны, кроме того, быть дешевыми, легко доступными и мало токсичными. Температура кипения их не должна быть слишком низка во избежание чрезмерных потерь и не должна быть слишком высока, чтобы их можно было регенерировать путем отгонки. В ряде случаев удалось синтезировать растворители с пониженной пожароопасностью и даже совсем негорючие.

В настоящее время растворители и экстрагенты применяют очень широко: для выделения ароматических углеводородов из продуктов переработки нефти, в процессах азеотропной и экстрактивной перегонки, для извлечения жиров и масел из природных веществ. В химической промышленности их часто используют, например, для очистки и перекристаллизации, как абсорбенты газов и паров (ацетилен и летучих веществ, уносимых газами), при синтезе полимеров (особенно в лакокрасочной промышленности). В машиностроении и металлообработке рас-

творителями обезжиривают и очищают детали. В сельском хозяйстве растворители нужны при употреблении пестицидов. При помощи экстрагентов-комплексобразователей выделяют соединения урана, редких и рассеянных элементов из руд.

Синтетические растворители и экстрагенты могут принадлежать к различным группам органических соединений. Это — хлорпроизводные углеводородов (тетрахлорметан, дихлорметан, три- и тетрахлорэтилен), спирты (этанол, пропанол, бутанолы, пентанолы), целлозолы, простые эфиры (диэтиловый, диизопропиловый и высшие), кетоны (ацетон, метилэтилкетон, изобутилметилкетон), сложные эфиры (этил-, бутил- и пентилацетат), а также диметилформамид $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ и др.

Пестициды и химические средства защиты растений. Пестицидами (или ядохимикатами) называют вещества, обладающие токсичными свойствами по отношению к тем или иным живым организмам — от бактерий и грибов до растений и вредных животных. Значительная часть пестицидов применяется в сельском хозяйстве в качестве химических средств защиты растений; кроме того, их используют в быту, для борьбы с распространителями болезней и эпидемий, для уничтожения вредителей на складах, в трюмах кораблей, в жилых зданиях и т. д. Применение пестицидов в сельском хозяйстве позволяет избежать многих болезней полевых и садовых культур и значительно уменьшить потери урожая. В связи с этим химические средства защиты растений стали не менее важным фактором в повышении урожайности, чем химические удобрения.

Различают несколько групп пестицидов, оказывающих специфическое действие на различные живые организмы.

Фунгициды и бактерициды активны в отношении самых низших организмов — соответственно грибов и бактерий. В сельском хозяйстве их применяют для борьбы с различными болезнями культурных растений. Бактерициды, не токсичные для человека, используют в консервной промышленности, а другие (например, пентахлорфенол) — для консервации древесины, в медицине и других областях.

Инсектициды — одни из важнейших пестицидов; их используют для уничтожения вредных насекомых и их личинок. В отличие от инсектицидов, репелленты только отпугивают насекомых, например комаров, гнус.

Важную группу пестицидов составляют гербициды и дефолианты, действующие на растения. Гербициды используют для борьбы с сорняками, а дефолианты — для уничтожения листового покрова полезных растений в целях облегчения механизированной уборки урожая.

Зооциды — препараты для борьбы с теплокровными вредителями — грызунами (мышами, крысами, сусликами).

Очень важное требование к большинству пестицидов — строгая избирательность их действия. Так, гербициды, уничтожая

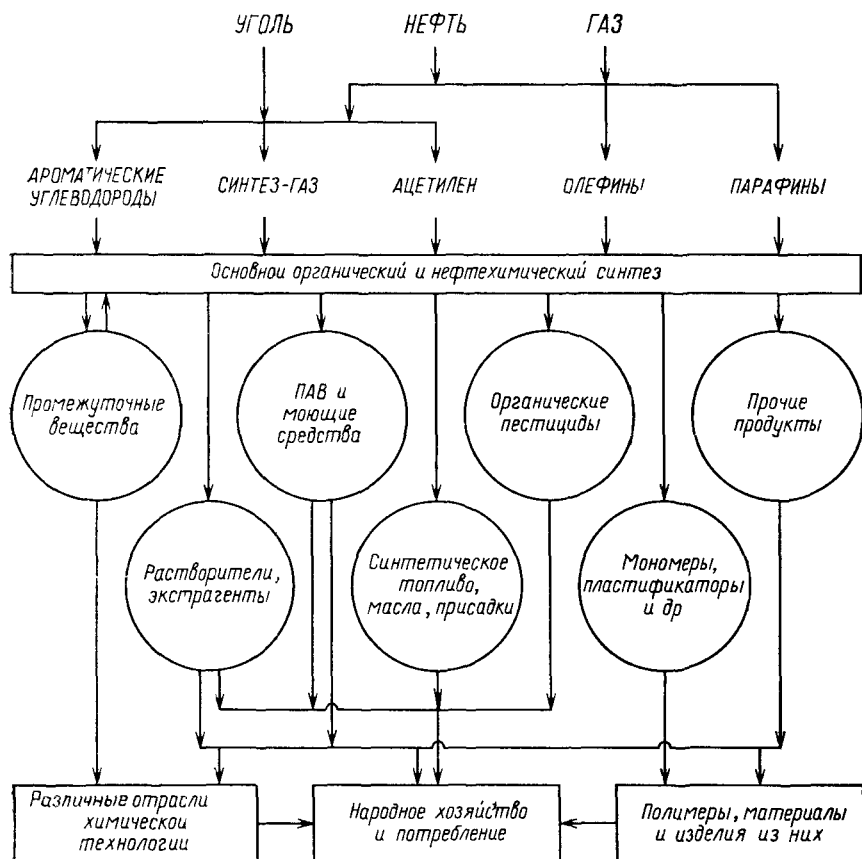


Рис. 1. Сырьевые источники и продукты промышленности основного органического и нефтехимического синтеза, направления их использования в народном хозяйстве

сорняки, не должны влиять на полезные растения. Все химические средства защиты растений, как правило, должны быть мало токсичными в отношении человека, животных и птиц. Ценным их свойством является способность к постепенному разложению в природных условиях с образованием нетоксичных соединений.

Среди пестицидов имеются органические вещества многих классов: хлорпроизводные, азот- и серосодержащие соединения, производные кислот фосфора и др. Ассортимент и масштабы производства пестицидов непрерывно увеличиваются. Это объясняется открытием новых, более эффективных и избирательных или менее токсичных препаратов, а также необходимостью постоянно применять новые вещества, так как к длительно применяемым средствам постепенно вырабатывается иммунитет. Однако к выбору и использованию пестицидов следует относиться

очень осторожно, поскольку возможны побочные эффекты и нарушения соответствия между различными организмами, существующего в природе.

Таким образом, основной органический и нефтехимический синтез, получая сырье от коксохимической и нефтеперерабатывающей промышленности, обеспечивает синтетическими продуктами все остальные отрасли органической технологии и, кроме того, поставляет народному хозяйству ряд продуктов целевого назначения. Основные сырьевые источники и продукты основного органического и нефтехимического синтеза и направления их использования в народном хозяйстве иллюстрирует рис. 1.

Основные черты и перспективы развития технологии основного органического и нефтехимического синтеза

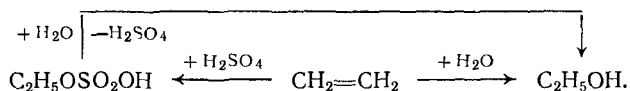
До Октябрьской социалистической революции эта отрасль в России практически отсутствовала, но в 50-е годы она уже занимала заметное место в народном хозяйстве страны, существенно отставая, однако, от уровня и темпов ее развития в развитых капиталистических странах. Большую роль в ее подъеме сыграл майский (1958 г.) Пленум ЦК КПСС, поставивший задачу ускоренного развития промышленности синтетических материалов и полного удовлетворения в них растущих потребностей народного хозяйства и потребления. На основе выделенных для этой цели крупных капиталовложений были созданы новые и расширены существующие предприятия, научно-исследовательские и проектные организации, значительно выросли объем производства и ассортимент выпускаемой продукции. Эти успехи были закреплены в годы последних пятилеток, в планах которых предусматривались ускоренные темпы развития отрасли.

В настоящее время промышленность основного органического и нефтехимического синтеза в нашей стране представляет собой мощную отрасль, большей частью сконцентрированную на крупных химических и нефтехимических комбинатах. Ее отличительные черты — огромное разнообразие получаемых продуктов, реакций их синтеза и процессов разделения веществ. Крупные масштабы производства определяют широкое распространение весьма совершенных непрерывных и автоматизированных технологических процессов, оснащенных разнообразным высокопроизводительным оборудованием. Характерен высокий динамизм отрасли, выражающийся в освоении выпуска все новых продуктов, разработке новых реакций или каталитических систем, только недавно открытых в лабораториях, использовании новых типов аппаратуры и т. д. Все шире применяются современные методы математического моделирования и оптимизации, автоматизированного исследования, проектирования и управления производством.

В этом непрерывном развитии ярко проявляется ряд тенденций, все более определяющих пути научно-технического

прогресса при создании новых и совершенствовании имеющихся производств. Главные из них связаны с решением важных народнохозяйственных задач — экономии материальных, энергетических и трудовых ресурсов, повышении качества сырья и продуктов, охраны окружающей среды.

Экономия материальных ресурсов является движущей силой развития технологии, так как затраты на сырье и материалы составляют основную часть себестоимости химической продукции. В этом отношении основополагающую роль играет переход на более доступное или дешевое сырье, что обычно достигается в результате открытия новых химических реакций или каталитических систем и нередко оказывает революционизирующее влияние на развитие технологии. В отношении ископаемого сырья — это уже отмеченное выше перебазирование органического синтеза с каменного угля на нефть и углеводородные газы. Постепенное истощение нефти и газа рано или поздно должно привести к возвращению на твердое топливо, что серьезно скажется на всей структуре производства химической продукции. В отношении пяти главных групп исходных веществ для органического синтеза выявилась тенденция замены сырья — дорогостоящего ацетилена на низшие олефины и даже парафины, а также усиленное развитие синтезов на основе CO и H_2 , которые могут базироваться на угле. В других случаях разрабатываются новые процессы с заменой сырья: спиртов на олефины, фосгена на диоксид углерода, дорогостоящих окислителей (например, пероксид водорода, азотная кислота) на кислород и воздух, различных восстановителей на водород и т. д. По этой же причине имеют преимущества прямые методы синтеза, исключаящие расход дополнительного сырья, например, прямая гидратация олефинов вместо сернокислотной при получении спиртов:



Следующий по значению путь экономии материальных ресурсов состоит в повышении селективности процессов, протекающих в химическом реакторе. Селективность — это доля превращенного исходного реагента, израсходованная на образование целевого продукта:

$$\Phi_B = -v_A F_B / (v_B F_{A_0} x_A),$$

где F_B — мольный поток целевого продукта B ; F_{A_0} и x_A — начальный мольный поток и степень конверсии исходного реагента A ; v_B и v_A — стехиометрические коэффициенты суммарной реакции образования B из A

Очевидно, что оставшаяся часть сырья расходуется на образование побочных веществ.

Повышение селективности достигается соответствующим выбором параметров процесса (температуры, давления, времени контакта) и типа реактора, подбором более селективных ката-

лизаторов. При этом рост селективности даже на 1 % означает для многотоннажного производства экономию в сотни тысяч рублей.

Снижение потерь сырья и продуктов через неплотности аппаратуры и трубопроводов, с отходящими газами, сточными водами и отходами производства — это другой путь уменьшения расходных коэффициентов по сырью и повышения выхода целевого продукта

$$x_B = \Phi_B (1 - \eta),$$

где η — доля непроизводительных потерь

Снижение η достигается за счет рекуперации сырья и продуктов из отходящих газов и сточных вод, а также в результате повышения культуры производства.

Экономия сырья и снижение себестоимости продукции происходит и при утилизации побочных продуктов, что широко применяется в промышленности.

Следующий путь экономии материальных ресурсов состоит в снижении капитальных вложений в производство данного продукта, т. е. затрат на сооружение цехов и оборудование. Один из возможных способов заключается в увеличении объема продукции за счет реконструкции имеющегося производства взамен нового строительства. Это же достигается интенсификацией производства, т. е. повышением удельной производительности оборудования или съема продукции с единицы объема в единицу времени:

$$G_B = F_B/V.$$

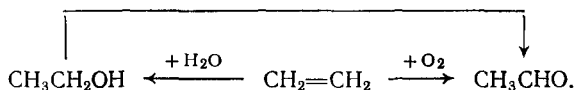
Интенсификацию можно осуществить путем повышения температуры и давления, организации более интенсивного гидродинамического и теплового режима, выбора активных катализаторов или инициаторов, усовершенствования конструкции аппаратуры и т. д.

На основе интенсификации и увеличения размеров аппаратов достигается рост единичной мощности оборудования, что ведет к снижению удельных капитальных вложений. Если ранее были обычными мощности в 10—20 тыс. т продукции в год, то теперь они достигли 100—200 тыс. т в год, а в ряде случаев и больше. Одновременно с этим устраняются резервные технологические линии, сокращается запасное оборудование при одновременном повышении надежности его работы.

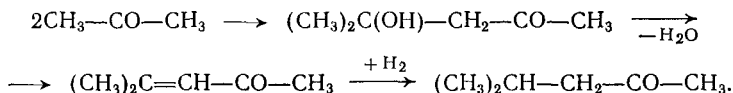
Интенсификация процессов и увеличение единичной мощности оборудования ведет и к снижению затрат рабочей силы на единицу продукции, т. е. к увеличению производительности труда и экономии трудовых ресурсов. Этому же способствуют автоматизация и механизация производственных процессов, введение автоматизированных систем управления технологическими процессами (АСУТП). Острота этих вопросов станет очевидной, если принять во внимание, что в ближайшем будущем увеличения численности рабочей силы по стране практически не

ождается и подавляющая часть прироста продукции получится за счет повышения производительности труда.

Снижение капитальных вложений и экономия трудовых ресурсов достигается также разработкой процессов, состоящих из меньшего числа промежуточных стадий, или даже одностадийных процессов, если это не ухудшает другие показатели производства. Так, при синтезе ацетальдегида из этилена раньше применяли двухстадийный процесс (через промежуточное получение этанола), а теперь он заменен одностадийным окислением этилена:



Одностадийность достигается также при так называемых совмещенных процессах, когда в одном аппарате протекают две или более реакции, ведущие к образованию целевого продукта, например получение изобутилметилкетона из ацетона:



Экономия энергии (жидкое или газообразное топливо, водяной пар, хладагенты, электроэнергия) также имеет важное значение, поскольку энергетические затраты нередко составляют 20—30 % и более от себестоимости продукции. Эффективность использования энергии обычно оценивают по энергетическому (в частном случае, по тепловому) к. п. д. установок или отдельных агрегатов:

$$\text{Энергетический к. п. д.} = \frac{\text{Теоретически необходимая энергия}}{\text{Фактические затраты энергии}} 100 \, \%.$$

Эта величина, однако, учитывает лишь количество энергии, а не ее потенциал или работоспособность, зависящую от параметров пара или хладагента. Поэтому более правильную оценку дает эксергетический к. п. д.

$$\text{Эксергетический к. п. д.} = \frac{\text{Теоретически необходимая эксергия}}{\text{Фактические затраты эксергии}} 100 \, \%.$$

где эксергия (или работоспособность) является функцией разности энтальпий и энтропий системы в фактическом состоянии и в условиях окружающей среды (с индексом «0»):

$$e = i - i_0 - T_0 (S - S_0).$$

Вопросы экономии энергии и повышения эксергетического к. п. д. становятся все более важными для развития технологии и решаются в разных направлениях. Так, тепло горячих или холодных потоков используют для нагревания или охлаждения, тепло экзотермических реакций или нагретых газов — для выработки пара, давление, получаемое при сжатии, направляют на

совершение полезной работы или на частичное разделение веществ; используют также принцип теплового насоса. Новым является комплексный подход к решению проблемы, когда стремятся превратить химическое производство в единую энерготехнологическую систему и максимально использовать вторичные энергетические ресурсы производства. Несмотря на рост капитальных вложений, все шире применяют ступенчатое нагревание или охлаждение подходящими теплоносителями, последовательное продуцирование пара высокого, среднего и низкого давления, а также используют этот пар не только для нагревания, но и как рабочее тело для привода турбокомпрессоров или паровых насосов; утилизируют тепло более низких параметров для получения горячей воды, для отопления помещений.

Охрана окружающей среды становится все более важным критерием в оценке производства и во многом определяет развитие технологии. Одна тенденция состоит в ограничении или запрещении выпуска продукции, которая в условиях своего применения оказывает вредное влияние на природу или на человека (например, многие токсичные пестициды, бионеразлагаемые ПАВ). Другая заключается в резком сокращении или исключении вредных выбросов в окружающую среду в результате уже отмеченной выше утилизации побочных и сопутствующих продуктов для полезных целей и общего снижения потерь.

Из отходящих газов вначале рекуперировывают унесенные ими летучие вещества, очищают эти вещества от вредных примесей и нередко дожигают в специальных печах. Из сточных вод также рекуперировывают ценные вещества, а затем эти воды очищают от токсичных примесей методами отпаривания, экстракции, адсорбции, окисления, микробиологической очистки. Жидкие или твердые органические отходы сжигают в печах, генерируя водяной пар тех или иных параметров. Все эти способы применяли и раньше, новая же тенденция состоит в осуществлении единой системы мероприятий, исключающей попадание в окружающую среду вредных веществ в количествах, превышающих санитарные нормы, и называемой малоотходной технологией. С целью сохранения водных ресурсов эту технологию нередко дополняют системой замкнутого водоборота, при которой технологические и сточные воды после соответствующей обработки и очистки возвращают в производство.

Несмотря на дополнительные энергетические и капитальные затраты, создание и эксплуатация очистных сооружений в целом по народному хозяйству экономически оправдываются; кроме того, при этом решается общая проблема охраны природы, имеющая важное социальное значение.

Качество сырья и продукции зависит от количества посторонних примесей, которые можно подразделить на две группы: вредные и инертные. К первым относятся вещества, вызывающие коррозию аппаратуры (HCl , SO_2 , H_2S) и дезактивирующие

катализатор (органические соединения серы, вода), а также инициаторы, реагирующие с исходным сырьем и образующие побочные вещества или вызывающие нежелательные явления при хранении или применении продукта. К инертным относятся примеси, не оказывающие упомянутых влияний (например, при многих синтезах примесь этана в этилене). Роль этих инертных примесей часто невелика, но может существенно возрасти в циркуляционных системах, когда постепенно накапливаясь, они вызывают снижение скорости реакций, излишние затраты и т. д.

Очевидно, что требования к чистоте сырья и продукции в отношении примесей первой и второй групп различны. От вредных примесей вещества очищают возможно тщательнее, вплоть до их содержания 0,01 % (масс.) и менее, в то время как допустимые количества инертных примесей могут быть значительно большими. Общая тенденция состоит в ужесточении требований к чистоте сырья и продукции, однако этому имеются определенные границы, вытекающие из экономических соображений. Действительно, чем выше качество продукта, тем больше затраты на его очистку, которые в каждом конкретном случае надо сопоставлять с экономическими выгодами от применения более чистого сырья и продукции.

При оценке качества продукции важна ее потребительская ценность — как поверхностно-активного вещества, пестицида и т. д., обусловленная растущими запросами новой техники, народного хозяйства и потребления. В этом направлении идут постоянные поиски новых, технически ценных веществ; при этих поисках все больше руководствуются закономерностями между строением и свойствами органических соединений.

Рассмотренные направления развития отрасли явились следствием научно-технической революции. Однако, в X—XI пятилетках проявились и некоторые отрицательные тенденции, приведшие к постепенному замедлению темпов роста продукции, к диспропорциям в развитии, снижению фондоотдачи и т. д. XXVII съезд КПСС вскрыл эти недостатки и наметил программу ускорения темпов социально-экономического развития страны на базе ускорения научно-технического прогресса, создания новейших ресурсосберегающих технологий, перестройки управления народным хозяйством страны. По этому пути пойдет и промышленность основного органического и нефтехимического синтеза.

ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Во введении уже отмечалось, что производство органических веществ базируется преимущественно на ископаемом органическом сырье — угле, нефти, природном газе. Из него получают весь ассортимент исходных веществ для органического синтеза: парафины, олефины, ароматические соединения, ацетилен и синтез-газ. Некоторые из методов превращения первых во вторые сконцентрированы на предприятиях других отраслей промышленности (коксохимия, нефтепереработка), в то время как олефины, ацетилен и синтез-газ получают непосредственно на предприятиях основного органического и нефтехимического синтеза.

ПАРАФИНЫ

Технически важные для органического синтеза насыщенные углеводороды можно разделить на следующие группы: низшие парафины (от C_1 до C_5), получаемые в индивидуальном виде; высшие парафины (примерно от C_{10} до C_{40}), обычно представляющие собой жидкие или твердые смеси гомологов с разным числом углеродных атомов.

Низшие парафины. Парафиновые углеводороды от метана CH_4 до бутанов C_4H_{10} при обычных условиях являются газообразными веществами, пентаны C_5H_{12} — низкокипящие жидкости. Их свойства приведены в табл. 1. Метан относится к трудно сжижаемым газам, но остальные газообразные парафины конденсируются уже при охлаждении водой под давлением. Существенно, что разница в температурах кипения бутана и изобутана,

Таблица 1. Свойства низших парафинов

| Парафин | Температура конденсации (или кипения), °С * | Критическая температура, °С | Критическое давление, МПа | Пределы взрывоопасных концентраций в смеси с воздухом, % (об.) |
|-----------|---|-----------------------------|---------------------------|--|
| Метан | —161,6 | —82,1 | 4,49 | 5,0—15,0 |
| Этан | —88,6 | 32,3 | 4,72 | 2,9—15,0 |
| Пропан | —42,1 | 96,8 | 4,12 | 2,1—9,5 |
| n-Бутан | —0,5 | 152,0 | 3,50 | 1,8—9,1 |
| Изобутан | —11,7 | 134,5 | 3,58 | 1,8—8,4 |
| Изопентан | 27,8 | — | — | 1,3—7,6 |

* При атмосферном давлении.

а также *n*-пентана и изопентана достаточно велика, и это позволяет разделять изомеры ректификацией.

Низшие парафины плохо растворяются в воде и полярных жидкостях (в низших спиртах, кетонах, альдегидах), но поглощаются другими углеводородами и твердыми адсорбентами (активным углем). Их способность сорбироваться возрастает с увеличением молекулярной массы парафина, что используют для разделения парафинов C_1 , C_2 , C_3 и C_4 абсорбцией и адсорбцией.

Низшие парафины образуют с воздухом взрывоопасные смеси, и поэтому все цеха, где производят или потребляют эти углеводороды, относятся к категории А. Токсичность низших парафинов не столь велика по сравнению с другими органическими соединениями, но ее нельзя не учитывать: при постоянной работе в результате вдыхания газов или паров постепенно развиваются наркотические явления, которые могут иметь тяжелые последствия.

Из низших парафинов в качестве сырья для органического синтеза больше всего используют метан, *n*- и изобутан, изопентан. Значительно меньше применяют этан и особенно пропан.

Высшие парафины. Практическое значение в качестве исходных веществ для органического синтеза имеют в основном высшие парафины с прямой цепью углеродных атомов. Индивидуальные их представители до C_{16} при комнатной температуре представляют собой жидкости, свыше C_{16} — твердые вещества, температура плавления которых постепенно возрастает с удлинением углеродной цепи. Температура плавления *n*-парафинов обычно выше, чем у соответствующих разветвленных изомеров, и они выкристаллизовываются при охлаждении. Другим отличием *n*-парафинов является их способность давать кристаллические аддукты с карбамидом, в которых на 10 атомов С приходится примерно 8 молекул $(NH_2)_2CO$. Из-за своего прямоцепочного строения *n*-парафины способны также проникать в мельчайшие поры цеолитов (молекулярных сит) и сорбироваться ими. Все эти свойства используют для выделения *n*-парафинов из их смесей с углеводородами других классов.

При выделении из нефтепродуктов *n*-парафины получают в виде смесей, из которых основное значение имеют так называемые мягкий и твердый парафины. Мягкий парафин плавится до $40^\circ C$. В него входят углеводороды $C_{11}—C_{20}$, выкипающие в интервале от 200 до $320—350^\circ C$. Для некоторых целей мягкий парафин получают в виде более узкой фракции, например $250—300^\circ C$. Твердый парафин (т. пл. $> 50^\circ C$) состоит из углеводородов $C_{20}—C_{35}$, выкипающих от $300—350$ до $450—500^\circ C$.

Выделение низших парафинов

Главным источником низших парафинов ($C_1—C_5$) являются природный и попутный газы, газ газоконденсатных месторождений, а также нефтезаводские газы от процессов переработки

Таблица 2. Состав углеводородных газов (в % об.)

| Газ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | C ₄ H ₁₀ | C ₅ H ₁₂ | N ₂ и др. |
|-----------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| Природный | 70—97,5 | 0,1—8 | 0,1—4 | 0,01—1 | 0—0,3 | 1—15 |
| Газоконденсатных месторождений | 75—95 | 3—9 | 1—3 | 0,5—1 | 0,5—1 | 1—4 |
| Попутный: | | | | | | |
| после сепара- торов | 35—90 | 4—20 | 3—30 | 2—13 | 1—4 | 0,5—11 |
| после стаби- лизации | 1—5 | 5—15 | 20—30 | 30—40 | 15—25 | — |

нефтепродуктов в присутствии водорода (например, риформинг).

Природными называют газы, добываемые из чисто газовых месторождений. Иногда они содержат большие количества диоксида углерода, азота, гелия. Для газоконденсатных месторождений обычно характерно высокое давление, и при его снижении происходит сепарация и выделяется газ и жидкий конденсат.

Попутными называют газы, выделяющиеся вместе с нефтью при ее добыче из нефтяных скважин. Часть этих газов отделяется в сепараторах, а другая остается растворенной в нефти и отделяется при ее стабилизации, т. е. отгонке летучих компонентов (газы стабилизации).

Типичный состав разных газов представлен в табл. 2.

Природный газ выгодно использовать только как источник метана. К нему по составу близки газы газоконденсатных месторождений. Напротив, попутные газы являются наиболее ценными для получения парафинов C₃—C₅. Из углеводородов C₄ в попутных газах преобладает *n*-бутан (3—5 объемов на 1 объем изобутана), а из C₅ — *n*-пентан (1,5—4,0 объема на 1 объем изопентана).

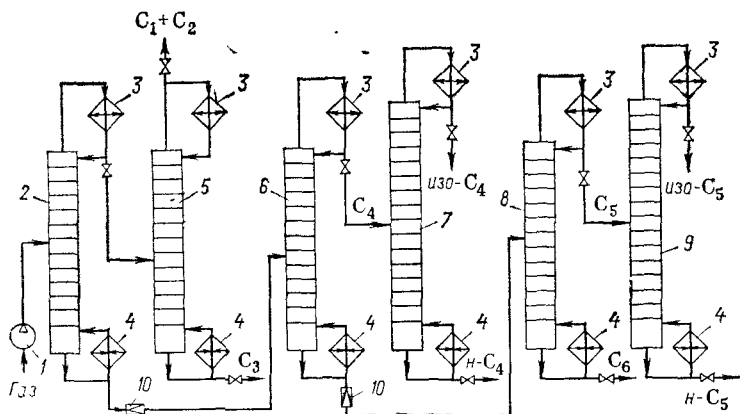
Газофракционирующие установки. Для разделения попутного газа можно использовать способы абсорбции, адсорбции, конденсации и ректификации. Наибольшее распространение нашел ректификационный метод, в котором при отделении трудно конденсирующихся газов используют не только повышенное давление (2—4 МПа), но и достаточно глубокий холод, например пропанового холодильного цикла. При отделении от других углеводородов этана и особенно метана низкотемпературную ректификацию нередко комбинируют с абсорбцией, чтобы избежать применения слишком глубокого и дорогостоящего холода.

На комбинатах, базирующихся на переработке попутного газа, разделение его осуществляют на газофракционирующих (ГФУ) или центральных газофракционирующих установках (ЦГФУ). Они работают по разным схемам с числом колонн 6—10 и суммарным количеством в них тарелок от 400 до 700. При этом предусматривается выделение достаточно чистых фракций *n*- и изобутана, *n*- и изопентана, в то время как низшие

Одна из эффективных схем разделения углеводов C_1 — C_5 (кроме стадий очистки от механических и кислых примесей) изображена на рис. 2. Попутный газ сжимают в компрессоре 1 и после охлаждения водой направляют в ректификационную колонну 2, в которой углеводороды C_1 — C_3 отделяют от высших. В зависимости от применяемого давления и содержания в газе фракций C_1 и C_2 для создания флегмы в дефлегматоре 3 используют в качестве хладагента воду или кипящий пропан из холодильного цикла. Легкая фракция подвергается ректификации в колонне 5, в которой флегма получается за счет охлаждения кипящим пропаном из холодильного цикла. Верхним продуктом этой колонны является сухой газ, а в кубе остается жидкий пропан.

Кубовая жидкость колонны 6 дросселируется до давления 0,3 МПа и поступает на дальнейшую ректификацию в колонну 8, где углеводороды C_5 отделяются от высших, остающихся в кубе. В ректификационной колонне 9 фракция C_5 делится на изопентан и *n*-пентан, которые содержат 97—98 % основного вещества. Ввиду малой разности температур кипения изомеров пентана и бутана колонны для их разделения имеют по 100—180 тарелок и работают при большом флегмовом числе.

Метан и этан, содержащиеся в сухом газе, можно разделить низкотемпературной ректификацией, при которой флегма созда-



1 — компрессор; 2, 5, 6—9 — ректификационные колонны; 3 — дефлегматоры; 4 — кипя-
тильники; 10 — дроссельный вентиль

ется путем охлаждения жидким пропаном и этаном при давлении 4,0—4,5 МПа. Кроме того, природный газ, содержащий 96—97 % CH_4 , может непосредственно применяться в качестве технического метана.

Выделение высших парафинов

Главным источником жидких и твердых парафинов используемых в процессах органического синтеза, является нефть. Как известно, нефть состоит главным образом из парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов с большей или меньшей примесью кислород- и серосодержащих соединений. В зависимости от месторождения соотношение в нефти упомянутых углеводородов значительно меняется.

Каждый класс углеводородов представлен в нефти многочисленными гомологами и изомерами: парафины присутствуют в виде нормальных и разветвленных изомеров; нафтены — пяти- и шестичленные, с одной или несколькими алкильными группами разной длины; ароматические углеводороды содержатся в виде бензола и его гомологов (толуол, ксилолы и т. д.); имеются также различные ароматические углеводороды с конденсированными циклами (нафталин, антрацен, их гомологи).

Начальной стадией переработки нефти является прямая перегонка при атмосферном давлении (атмосферная перегонка), при которой из нефти выделяются следующие фракции: бензиновые (40—200°C), лигроиновые (150—250°C), керосиновые (180—300°C), газойлевые (250—360°C). Остаток от атмосферной перегонки (мазут) подвергают далее в вакуумной перегонке для получения смазочных масел с разной летучестью и вязкостью (соляровое, веретенное, трансформаторное и др.).

В смазочных маслах, газойлевых и керосиновых фракциях может содержаться до 30 % *n*-парафинов. Для их выделения применяют несколько методов.

Способ кристаллизации используют в двух вариантах: с растворителями и без них. Кристаллизация без растворителей возможна для газойля и маловязких масел. Фракцию охлаждают рассолом и отделяют твердую лепешку (парафиновый гач), в которой еще содержится ≈ 30 % жидких углеводородов. Для их отделения проводят «выпотевание»: гач помещают на ситчатую тарелку и нагревают, получая сравнительно чистый парафин.

Более распространена кристаллизация с растворителем, обычно со смесью низших кетонов и ароматических углеводородов. Фракцию растворяют и охлаждают до минус 5—минус 30°C; выпавший осадок повторно кристаллизуют из растворителя. Применяют и кристаллизацию с жидким пропаном как растворителем, играющим одновременно роль хладагента; при его частичном испарении достигаются равномерное охлаждение и кристаллизация парафина.

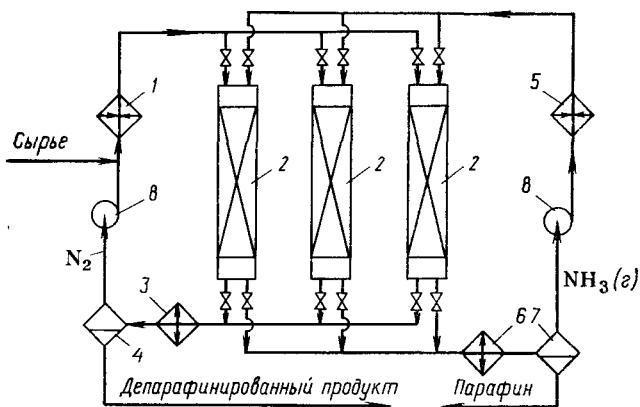
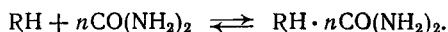


Рис. 3. Технологическая схема Парекс-метода выделения *n*-парафинов: 1, 5 — подогреватели; 2 — адсорберы-десорберы; 3, 6 — холодильники; 4, 7 — сепараторы; 8 — газодувка

Карбамидная депарафинизация состоит в отделении *n*-парафинов в виде кристаллических аддуктов с карбамидом. Если нефтяную фракцию смешать с насыщенным водным раствором карбамида при 10—40°C, то выпадает осадок, который после фильтрования и обработки горячей водой или паром при 70—100°C разлагается с выделением карбамида и смеси *n*-парафинов:



При обработке фракций, богатых парафином, используют растворитель дихлорметан, чтобы смесь не загустевала. Карбамидная депарафинизация применима для любых фракций и не требует низких температур. Ее недостаток — малая селективность.

В парафине, полученном этими двумя методами, допускается наличие примесей до 0,5 % ароматических углеводородов, 0,01 % серы и не более 10 % изопарафинов.

Выделение *n*-парафинов с помощью цеолитов является новым и прогрессивным способом, находящим все более широкое распространение. Он применим к любым фракциям, дает высокую степень извлечения *n*-парафинов (80—98 %), которые получают в очень чистом виде (98,0—99,2 %). Процесс состоит из двух стадий: адсорбции *n*-парафинов и десорбции, которые можно проводить в газовой или жидкой фазе при температуре до 300—350°C и разном давлении. Десорбцию парафинов можно проводить снижением давления, повышением температуры, вытеснением другими веществами (*n*-пентаном, аммиаком) или комбинацией этих способов.

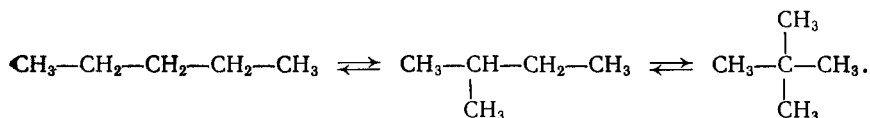
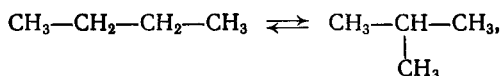
Одна из схем этого процесса (Парекс-метод) изображена на рис. 3. Исходную нефтяную фракцию (сырье) смешивают с газом-носителем (азотом) и в его токе подогревают и испаряют в подогревателе 1. Полученная парогазовая смесь по-

ступает в один из трех адсорбционных аппаратов 2, заполненных цеолитом, где происходит адсорбция *n*-парафинов. Выходящую из адсорбера смесь охлаждают в холодильнике 3, а в сепараторе 4 отделяют депарафинированный конденсат от газ-носителя; последний возвращают на смешение с исходной фракцией. Когда адсорбент полностью насыщается парафином, смесь газ-носителя с исходной фракцией направляют во второй адсорбер, в котором уже проведена стадия десорбции. В первый адсорбер подают газ-десорбент (аммиак), предварительно нагретый в подогревателе 5. После десорбции смесь десорбента с парафином охлаждают в холодильнике 6 и разделяют в сепараторе 7, направляя аммиак снова на десорбцию. Из трех адсорбционных аппаратов один работает на стадии адсорбции и два — на десорбции, причем переключение потоков автоматизировано.

Изомеризация парафинов

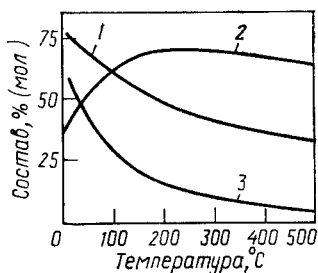
Реакции изомеризации парафинов являются дополнительным источником получения изобутана и изопентана. Эти реакции играют также важную роль в некоторых процессах нефтепереработки (каталитический крекинг и риформинг), когда *n*-парафины изомеризуются в разветвленные углеводороды, имеющие значительно более высокое октановое число.

Эти реакции являются обратимыми процессами, при которых устанавливается термодинамическое равновесие между парафинами нормального и изостроения:



Об изменении содержания изопарафинов в равновесной смеси при изомеризации *n*-бутана и *n*-пентана в зависимости от температуры можно судить по данным рис. 4. Как видно из рисунка, в равновесной смеси, полученной при изомеризации *n*-бутана, содержание изобутана непрерывно падает с повышением температуры. В случае изомеризации пентанов то же самое наблюдается для неопентана, в то время как содержание изопентана

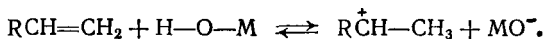
Рис. 4 Температурная зависимость равновесного содержания изобутана (1), изопентана (2) и неопентана (3) в реакционной массе при изомеризации бутанов и пентанов



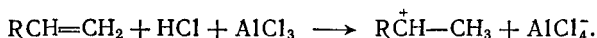
проходит через максимум при 180—200°C. Это показывает, что при низких температурах самым стабильным из углеводородов с открытой цепью является наиболее разветвленный изомер, а при высокой — *n*-парафин.

Изомеризация парафинов может осуществляться в присутствии хлорида алюминия или бифункциональных контактов, состоящих из металлов платиновой группы на носителе кислотного типа (оксид алюминия, алюмосиликат, цеолит).

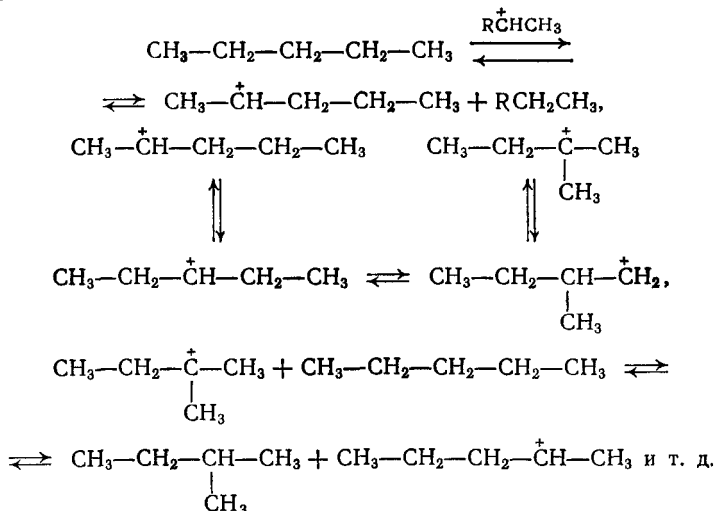
Реакция изомеризации протекает по ионному механизму через промежуточное образование карбокатионов. Сначала вследствие крекинга парафина или в результате его дегидрирования получаются олефины. Из них на гетерогенном контакте за счет его активных центров, играющих роль доноров протона, образуются карбокатионы:



Для успешного протекания изомеризации в присутствии хлорида алюминия необходим сокатализатор — хлорид водорода, так как карбокатионы образуются только при совместном действии на олефин $AlCl_3$ и HCl :



Карбокатионы способны отрывать атомы водорода (в виде гидрид-ионов) от других молекул углеводорода и изомеризоваться с перемещением атомов водорода или алкильных групп внутри молекулы. В результате идет ионно-цепной процесс изомеризации:



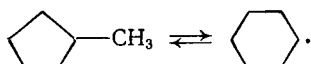
Изомеризация парафинов всегда сопровождается побочными реакциями расщепления (крекинг), полимеризации и алкилирования, вследствие чего в продуктах изомеризации присутствуют

более низкокипящие и в небольшом количестве высшие углеводороды. Очевидно, что при целевом направлении изомеризации эти побочные процессы нежелательны. Для их подавления нужно выбирать соответствующие температуры и время контакта.

Первоначально изомеризацию проводили только при катализе хлоридом алюминия, который использовали в твердом виде, в виде жидкого комплекса с углеводородами (плюс HCl) или в виде раствора в трихлориде сурьмы, не растворимом в избытке парафина. Исходный углеводород предварительно насыщают хлоридом водорода и подают в реактор с мешалкой или в колонну с противоточным потоком катализатора, где под давлением при 80—120°C протекает изомеризация. Углеводородный слой отделяют от катализатора, отгоняют HCl и нейтрализуют, после чего подвергают ректификации, возвращая непревращенное сырье на изомеризацию.

Бифункциональные катализаторы (например, 0,5—1,0 % Pt или Pd на Al_2O_3) менее активны и работают при 350—450°C, когда равновесие не так выгодно для образования изопарафинов. В этом оформлении процесс становится похожим на описываемый ниже риформинг нефтепродуктов. Его проводят в адиабатическом проточном реакторе при 2—4 МПа и избытке водорода (мольное отношение водород : углеводород от 2 : 1 до 3 : 1). При таких условиях предотвращается развитие реакций дегидрирования парафинов и полимеризации олефинов, благодаря чему катализатор не загрязняется смолистыми веществами. Продукты реакции после конденсации и отделения от циркулирующего водорода подвергают ректификации; затем непрореагировавший *n*-пентан возвращают в цикл, а изопентан выделяют в виде товарного продукта. Степень превращения *n*-пентана за один проход через реактор составляет 50—60 %, а общий выход изопентана превышает 90 %.

Подобно парафинам изомеризуются и нафтеновые углеводороды, когда наблюдается, например, обратимое превращение метилциклопентана в циклогексан:



В США этот процесс используют для переработки бензиновой фракции, богатой нафтенами C_6 , что дает дополнительный источник получения циклогексана.

ОЛЕФИНЫ

Олефины, используемые в качестве исходных веществ для основного органического и нефтехимического синтеза, можно разделить на две основные группы: 1) низшие газообразные или низкокипящие олефины от этилена до пентенов (C_2 — C_5) и 2) высшие олефины от C_6 до C_{12} — C_{18} (главным образом C_7 — C_{15}),

Таблица 3. Свойства низших олефинов

| Олефин | Температура конденсации, °С | Критическая температура, °С | Критическое давление, МПа | Пределы взрывоопасных концентраций в смеси с воздухом, % (об.) |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|--|
| Этилен | —103,7 | 9,9 | 4,95 | 3,0—32 |
| Пропилен | —47,7 | 91,8 | 4,47 | 2,2—10,0 |
| Бутен-1 | —6,3 | 146,2 | 3,89 | 1,6—9,4 |
| <i>цис</i> -Бутен-2 | +3,7 | 157,0 | 4,02 | 1,6—9,4 |
| <i>транс</i> -Бутен-2 | +0,9 | — | — | 1,6—9,4 |
| Изобутен | —7,0 | 144,7 | 3,85 | 1,8—9,6 |
| <i>н</i> -Пентены | 30—37 | — | — | 1,3—8,8 |
| Изопентены | 20,1—38,6 | — | — | 1,3—8,8 |

обычно представляющие собой не индивидуальные вещества, а смеси изомеров и гомологов.

Низшие олефины. Олефины от этилена до бутенов при обычных условиях являются газами, пентены C_5H_{10} — низкокипящими бесцветными жидкостями. Некоторые свойства этих углеводородов приведены в табл. 3. Из данных по критической температуре ясно, что этилен можно превратить в жидкость только при низких температурах и высоких давлениях, охладив, например, кипящим аммиаком. Другие газообразные олефины сжижаются под давлением уже при охлаждении водой. При сравнении олефинов с соответствующими парафинами видно, что этилен кипит ниже этана на 15 °С, а пропилен — ниже пропана на 5,5 °С (см. табл. 1). Это очень важно для процессов переработки, когда этилен (и с большей трудностью — пропилен) отделяют от соответствующих парафинов ректификацией. Температуры кипения бутенов и бутанов очень близки, и для их разделения простая ректификация не пригодна.

Все низшие олефины дают с воздухом взрывоопасные смеси, вследствие чего цеха, производящие или потребляющие эти углеводороды, относятся по своей пожароопасности к категории А. По токсичности олефины близки к насыщенным углеводородам (вызывают при вдыхании паров наркотические явления); их предельно допустимая концентрация в атмосфере производственных помещений такая же, как у соответствующих парафинов.

Важными отличиями олефинов от парафинов с тем же числом атомов углерода являются более высокая растворимость и способность сорбироваться, обусловленная наличием ненасыщенной углерод-углеродной связи. Олефины лучше, чем парафины, адсорбируются твердыми веществами, поглощаются растворами медноаммиачных комплексов и растворяются в полярных жидкостях, таких как ацетон и фурфурол. Это позволяет выделять их специальными методами, из которых наиболее важное значение приобрела экстрактивная перегонка. Принцип ее состоит в том, что при наличии третьего компонента, имеющего

меньшую летучесть и способного к диполь-дипольному взаимодействию или образованию различных комплексов с олефинами, парциальное давление олефинов снижается в большей мере, чем у парафинов. В результате относительная летучесть парафинов, измеряемая отношением давлений насыщенных паров $\alpha = p_A/p_B$, значительно возрастает (табл. 4).

Высшие олефины. Олефины $C_6—C_{18}$ являются жидкостями, температура кипения которых зависит от числа атомов углерода и строения цепи. Ниже приведены температуры кипения (в °C) олефинов $C_6—C_{12}$ с прямой цепью:

| | | | |
|-------------------------|-----------|----------------------------|---------|
| $n-C_6H_{12}$ | 63,5—68 | $n-C_{10}H_{20}$ | 170—175 |
| $n-C_7H_{14}$ | 93,8—98,2 | $n-C_{12}H_{24}$ | 213—218 |
| $n-C_8H_{16}$ | 121—126 | | |

Олефины с разветвленной цепью углеродных атомов кипят при более низкой температуре, чем их изомеры нормального строения.

Ввиду высокой реакционной способности и сравнительной доступности олефины заняли преобладающее место как исходные вещества для органического синтеза. Из них наибольшее значение имеют этилен и пропилен, производство которых в США составляет соответственно около 15 и 7,5 млн. т в год. В меньшем масштабе применяют бутены, высшие олефины и еще меньше изопентены.

Главным методом получения олефинов в промышленности являются процессы расщепления нефтяных фракций или углеводородных газов. Эти процессы можно разделить на две группы: термические (пиролиз и термический крекинг парафинов) и каталитические (каталитический крекинг). Первые осуществляют для целевого получения олефинов, а вторые — для производства бензина, и олефины получают как побочный продукт. Кроме того, часть олефинов получают дегидрированием соответствующих парафинов, а некоторые олефины — реакциями их взаимного превращения (олигомеризация и диспропорционирование).

Таблица 4. Данные относительной летучести углеводородов C_4 в сравнении с бутадиеном-1,3

| Углеводород | Простая перегонка | Экстрактивная перегонка | | Хемосорбция растворами медных солей * |
|-----------------------|-------------------|-------------------------|-----------------|---------------------------------------|
| | | с фурфуролом | с ацетонитрилом | |
| Изобутан | 1,209 | 2,600 | — | — |
| Изобутен | 1,070 | 1,666 | 1,58 | 35 |
| Бутен-1 | 1,046 | 1,718 | 1,56 | 10 |
| Бутадиен-1,3 | 1,000 | 1,000 | 1,00 | 1,00 |
| <i>n</i> -Бутан | 0,871 | 2,020 | — | — |
| <i>транс</i> -Бутен-2 | 0,843 | 1,190 | 1,34 | 54 |
| <i>цис</i> -Бутен-2 | 0,776 | 1,065 | 1,28 | 25 |

* При хемосорбции водными растворами медноаммиачных комплексов, используемых для очистки фракций C_4 от бутадиена-1,3 или для его выделения из фракций C_4 .

Теоретические основы процессов крекинга и пиролиза

Термодинамическая стабильность углеводородов. Для оценки возможных превращений углеводородов при переработке важную роль играет их термодинамическая стабильность.

На рис. 5 изображена температурная зависимость изменения энергии Гиббса образования углеводородов C_6 разных классов из простых веществ. Энергия Гиббса их взаимного превращения (ΔG^0), связанная с константой равновесия K_p уравнением

$$\Delta G^0 = RT \ln K_p$$

и равная разности ординат соответствующих кривых на рис. 5, является мерой термодинамической возможности осуществления процесса, так как система всегда стремится перейти в состояние с наименьшей энергией Гиббса. Как видно для углеводородов C_6 , при низкой температуре термодинамическая стабильность углеводородов разных классов при одинаковом числе атомов углерода в молекуле понижается в ряду:

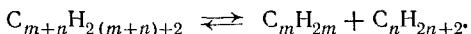
Парафины > Нафтенy > Олефины > Ароматические углеводороды.

Однако с ростом температуры ввиду разной зависимости энергии Гиббса от температуры порядок изменяется на обратный:

Ароматические углеводороды > Олефины > Нафтенy > Парафины.

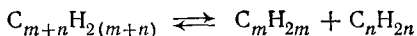
Таким образом, при термическом воздействии на нефтепродукты следует ожидать изменения группового состава углеводородов.

Процесс расщепления (крекинг) парафина может происходить с образованием молекул олефина и парафина с более короткой цепью углеродных атомов, причем обратный процесс представляет собой алкилирование парафина олефином:



Термодинамическая возможность реакций иллюстрируется температурной зависимостью изменения энергии Гиббса этих реакций (рис. 6). Нетрудно видеть, что примерно до 600 К изменение ΔG^0 больше нуля, и, следовательно, расщепление парафинов термодинамически невозможно, а может происходить лишь алкилирование. При более высокой температуре положение меняется на обратное, причем при 800 К и выше расщепление является уже практически необратимым процессом. Существенно, что *n*-декан и высшие парафины более склонны к расщеплению, чем низшие (кривая 4 лежит ниже кривой 3).

Для олефинов (рис. 6, кривая 1) склонность к расщеплению проявляется при более высокой температуре, чем для парафинов. В системе обратимых реакций крекинга олефина и его димеризации (полимеризации)



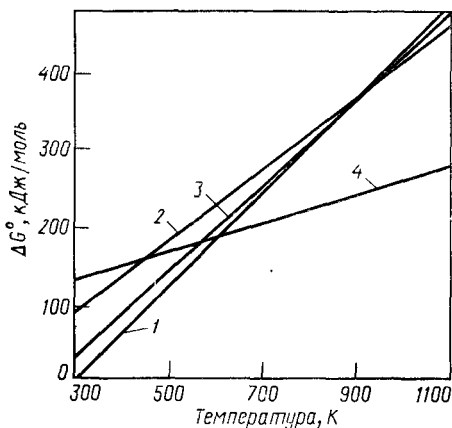


Рис. 5. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса ΔG^0 образования углеводородов C_6 из простых веществ:

1 — *n*-гексан; 2 — гексен; 3 — циклогексан; 4 — бензол

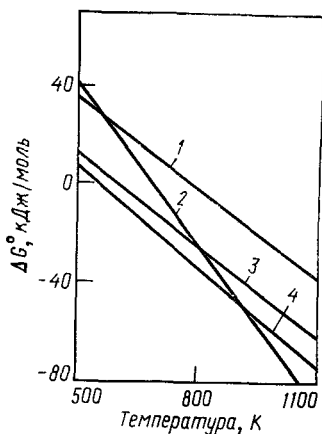
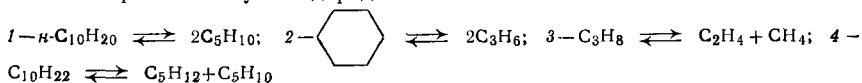


Рис. 6. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакций расщепления различных углеводородов:



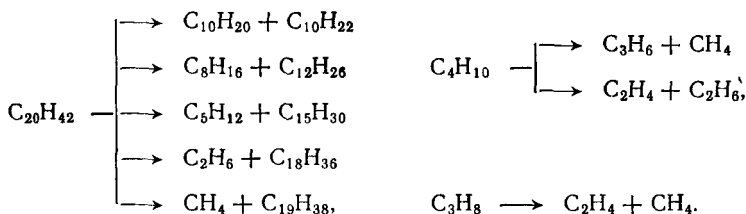
перемена знака в изменении ΔG^0 для низших олефинов происходит только при 750—800 К. Это указывает на термодинамическую возможность их полимеризации при термическом и каталитическом крекинге, но с преобладанием расщепления при более высоких температурах.

На рис. 6 (кривая 2) изображена также зависимость изменения ΔG^0 при расщеплении молекулы циклогексана на две молекулы пропилена. Из анализа этой кривой следует, что при повышенных температурах (более 650—700 К) расщепление наftenов с образованием углеводородов с открытой цепью становится возможным.

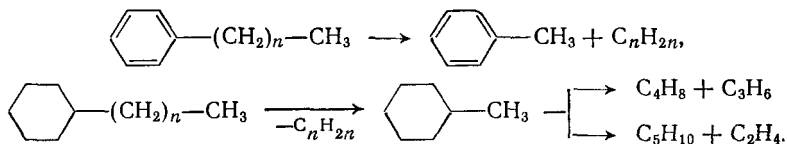
Известные законы термодинамики позволяют оценить роль давления при термическом расщеплении нефтепродуктов. Повышение давления способствует смещению равновесия в сторону полимеризации олефинов и алкилирования парафинов, поскольку указанные реакции протекают с уменьшением объема. В связи с этим высокое давление препятствует глубокому расщеплению сырья и снижает образование низших углеводородов и особенно олефинов. Очевидно, понижение давления и повышение температуры должны действовать в обратном направлении.

Химические реакции, протекающие при термическом крекинге и пиролизе. Наиболее важной реакцией при термических процессах является расщепление углеводородов по углерод-углеродным

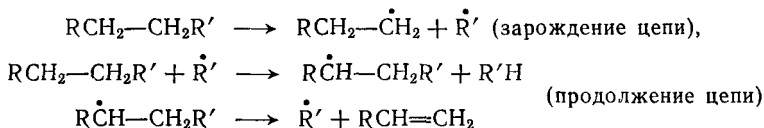
связям. В результате этой реакции, а также при дальнейшем расщеплении первичных продуктов образуются газообразные и жидкие смеси насыщенных и ненасыщенных углеводородов:



Циклические углеводороды, присутствующие в нефтепродуктах, при тех же условиях отщепляют боковые цепи, а нафтеновые кольца, кроме того, раскрываются с образованием олефинов:

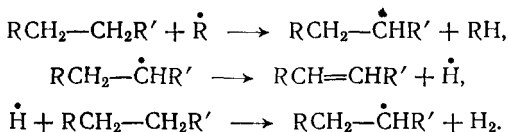


Все перечисленные реакции в отсутствие катализаторов протекают через образование свободных радикалов и имеют цепной характер:

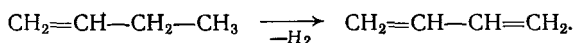


С повышением температуры расщепление идет более глубоко, но дополняется реакциями дегидрирования и циклизации.

Дегидрирование также протекает как радикально-цепной процесс:

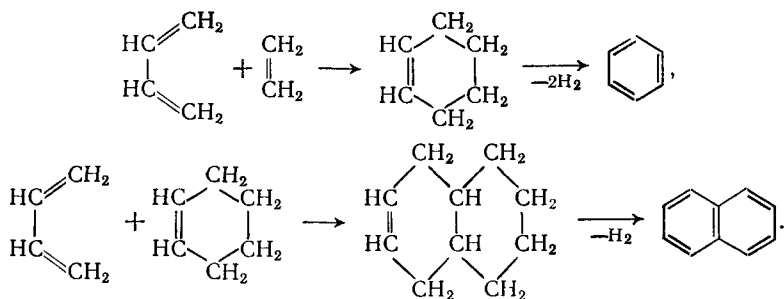


В результате дегидрирования при 600—650°C начинают появляться очень реакционно-способные диены, например бутадиен-1,3:

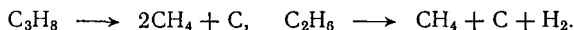


При взаимодействии диенов с олефинами (диеновый синтез) происходят циклизация углеводородов с прямой цепью и ароматизация образующихся циклоолефинов, а из диенов и циклоолефинов таким путем получают конденсированные ароматиче-

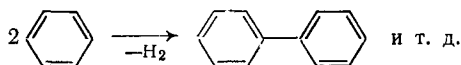
ские углеводороды, например нафталин:



Кроме газообразных и жидких веществ при всех высокотемпературных процессах переработки нефтепродуктов и углеводородных газов получают также твердые вещества — углерод (сажа) или кокс. Образование сажи объясняется распадом углеводородов до свободного углерода, например:



Кокс получается при глубокой конденсации ароматических соединений, идущей с отщеплением водорода (дегидроконденсация):



В результате образуются высококонденсированные нелетучие и нерастворимые вещества, из которых и состоит кокс.

Выход и состав продуктов термического разложения углеводородов. Относительный выход жидких продуктов (бензин и крекинг-остаток или смола пиролиза), газа (крекинг-газ или газ пиролиза) и твердого остатка (кокс или сажа) зависит от трех основных факторов: вида сырья, температуры и времени контакта.

Разные виды сырья различаются по соотношению в нем водорода и углерода: в этане на каждый атом углерода приходится 3 атома водорода, в бутане — 2,5, а циклогексане — 2, в ароматических компонентах — еще меньше. Очевидно, что относительно легкое сырье (углеводородные газы и бензин) даст при расщеплении больше газа и мало кокса; наоборот, из тяжелых нефтепродуктов с высоким содержанием углерода (особенно имеющих много ароматических компонентов) получится значительное количество кокса и меньше газа (рис. 7).

Другим важным фактором, влияющим на выход продуктов, является температура. Термическое расщепление высших углеводородов начинается около 400 °С, но достигает значительной скорости лишь при 480—550 °С, ускоряясь при дальнейшем повышении температуры. При этом общая закономерность состоит в том, что при прочих равных условиях с повышением

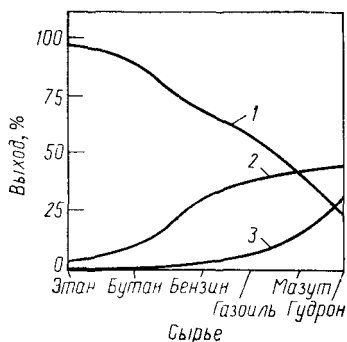


Рис. 7. Выход газа (1), жидких продуктов (2) и кокса (3) при пиролизе ($t = 800^{\circ}\text{C}$) различного сырья

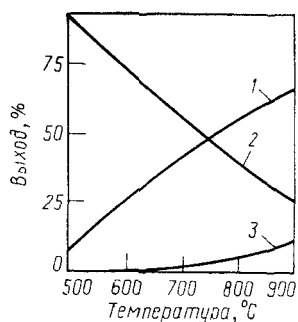


Рис. 8. Температурная зависимость выхода газа (1), жидких продуктов (2) и кокса (3) при пиролизе газоойла

температуры возрастает выход газа и кокса и снижается выход жидких продуктов (рис. 8).

Главным образом от температуры зависят также состав и выход продуктов. При ее повышении жидкие продукты расщепления все более обогащаются ароматическими соединениями, а газ — водородом и низшими углеводородами. Так, термическое разложение нефтяных фракций при $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$ дает смесь жидких веществ, отличающуюся от исходной фракции в основном появлением в них олефинов, а получаемый газ состоит преимущественно из углеводородов $\text{C}_3\text{--C}_4$ с суммарным выходом олефинов $\approx 4\%$ на исходное сырье. Повышение температуры до $750\text{--}850^{\circ}\text{C}$ приводит к тому, что жидкие продукты ароматизируются на $85\text{--}95\%$, а в газе остается все меньше парафинов $\text{C}_2\text{--C}_4$ и он обогащается пропиленом и особенно этиленом. Суммарный выход олефинов $\text{C}_2\text{--C}_4$ на исходное сырье достигает при пиролизе этана и пропана $60\text{--}80\%$ (масс.) и при пиролизе бензина $40\text{--}50\%$ (масс.). В газообразных продуктах появляются диены и ацетилены, причем выход наиболее ценного бутадиена-1,3 из бензина составляет $4\text{--}5\%$. При дальнейшем повышении температуры выход олефинов, проходя через максимум при $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$, начинает падать и образуется все больше водорода и ацетилена.

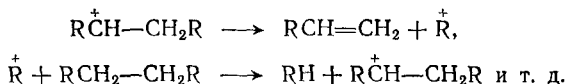
Большое влияние на состав продуктов термического расщепления оказывает также время контакта. Поскольку образование водорода, метана, ароматических соединений и кокса, а также полимеризация олефинов являются последовательными по отношению к первичному расщеплению сырья, то при прочих равных условиях увеличение времени контакта ведет к усиленному развитию этих процессов и к снижению выхода олефинов. Примерно так же влияет давление: при его уменьшении полимеризация и конденсация первичных продуктов замедляются и растет выход олефинов.

В зависимости от целевого назначения процесса соответствующим образом подбирают сырье, температуру, время контакта и давление. Так, нефтяной кокс получают из тяжелых остатков под давлением при 500—550°C и большой продолжительности реакции. Для целевого получения жидких продуктов (бензин или α -олефины) используют средние фракции нефти, проводя процесс при 500—550°C и времени контакта, обеспечивающем лишь частичное превращение сырья с рециркуляцией его непревращенной части. Наконец, пиролиз, который предназначен для получения низших олефинов, проводят при 800—900°C, малом времени контакта (0,2—0,5 с) и разбавлении сырья водяным паром. Выбор сырья для пиролиза очень широк — от этана до сырой нефти, но наблюдается тенденция к переходу от углеводородных газов к прямым бензиновым фракциям, дающим повышенный выход бутадиена-1,3 и ароматических углеводородов — ценных побочных продуктов пиролиза. Другая тенденция состоит в дальнейшем уменьшении времени контакта (0,1 с и ниже) и развитии так называемого «миллисекундного пиролиза». При пиролизе более тяжелых фракций нефти перспективен гидропиролиз, проводимый в присутствии водорода; H_2 препятствует образованию кокса и тяжелых остатков, приводя к повышению выхода олефинов и бутадиена-1,3.

Каталитический крекинг. При каталитическом крекинге расщепление углеводородов осуществляется на алюмосиликатах — типичных катализаторах ионных реакций. В их присутствии реакции расщепления идут не по свободнорадикальному механизму, как при термическом крекинге, а по ионному, через промежуточную стадию положительно заряженных карбокатионов. Последние образуются из олефинов, которые получают хотя бы в небольшом количестве при термическом распаде сырья, и протонов, генерируемых катализатором кислотного типа:

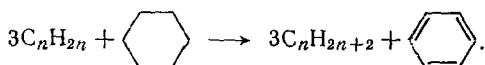


Карбокатионы не стабильны и способны распадаться на молекулу олефина и карбокатион с более короткой углеродной цепью. Кроме того, они могут отнимать водород в виде гидрида от других нейтральных молекул, также превращая их в карбокатионы. Благодаря этому развивается ионно-цепной процесс расщепления парафинов:



В отличие от свободных радикалов карбокатионы легко изомеризуются, о чем уже говорилось раньше. Вследствие этого в бензине каталитического крекинга содержится много изопарафинов, имеющих более высокое октановое число по сравнению с n -парафинами. Этот эффект еще более усиливается из-за

повышенного содержания ароматических углеводородов, которые образуются за счет каталитического перераспределения водорода между молекулами олефина и нафтена. Например.



Состав газов каталитического и термического крекинга также различен. При каталитическом крекинге расщепление углеводородов до соединений с одним или двумя углеродными атомами протекает лишь в небольшой степени, так как карбокатионы CH_3^+ и $C_2H_5^+$ мало стабильны. Поэтому в газах каталитического крекинга преобладают углеводороды C_3 и C_4 , но в то же время в них содержится больше водорода, чем в газах термического крекинга. Выход газа при каталитическом крекинге составляет 10—15 % (масс.).

Технология процессов пиролиза и крекинга

Пиролиз. Процесс пиролиза является эндотермическим и относится к числу очень энергоемких производств, в котором важное значение имеет утилизация тепла горячих газов. Существующие схемы реакционных узлов различаются способом подвода тепла: внешний обогрев топочными газами, при помощи высокоперегретого водяного пара (гомогенный или адиабатический пиролиз), частичное сгорание сырья при подаче кислорода (окислительный пиролиз) и нагревание неподвижным или перемещающимся твердым теплоносителем (регенеративный пиролиз).

Наиболее распространенным методом является пиролиз с внешним обогревом. Основным реакционным аппаратом является трубчатая печь, используемая и в других процессах нефтепереработки и нефтехимии. Сырье перемещается в печи по трубам, которые обогреваются за счет тепла, получаемого при сгорании газообразного или жидкого топлива. Во избежание чрезмерного образования продуктов уплотнения сырье разбавляют водяным паром до 50 % (масс.). Несмотря на это в трубах постепенно накапливается кокс, и для его удаления печи периодически останавливают и очищают.

Вместо устаревших печей малой производительности (4—6 тыс. т этилена в год) теперь применяют более мощные агрегаты, отличающиеся высоким теплонапряжением, жестким режимом работы и малым временем пребывания сырья. В старых печах пиролиз проводился при температуре 700—750°C, что не позволяло достичь высокого выхода наиболее ценного продукта — этилена. Сейчас процесс пиролиза осуществляют в «этиловом режиме», т. е. при 850—870°C. Из других усовершенствований следует отметить применение панельных беспламенных горелок, вертикальное расположение труб, их двухсторонний обогрев, блокирование в одном корпусе нескольких топочных камер большого размера, градиентный способ обогрева, при

Рис. 9. Схема печи пиролиза:

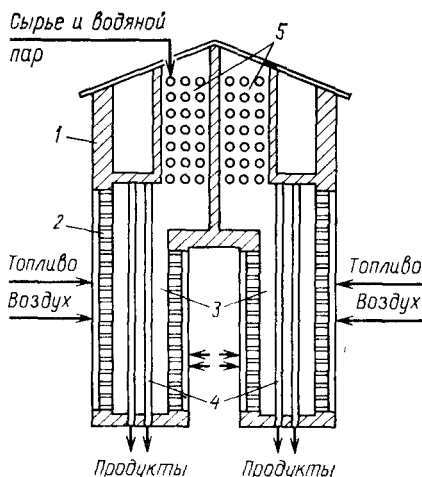
1 — корпус; 2 — панельные горелки; 3 — радиантные камеры; 4 — вертикальные трубы; 5 — конвекционная камера

котором на каждом участке труб создается оптимальная температура, соответствующая протекающей в данном месте стадии пиролиза. Все это позволило увеличить мощность трубчатой печи до 50 и более тыс. т этилена в год и создать установки по производству олефинов мощностью 300—450 тыс. т этилена в год.

Схема одной из современных трубчатых печей пиролиза представлена на рис. 9. Газообразное или жидкое топливо сгорает в панельных горелках 2, расположенных в системе каналов в керамической кладке (панели) печи. В топочных камерах находится радиантная секция 3, состоящая из вертикальных труб 4, обогреваемых за счет наиболее эффективной теплопередачи излучением от раскаленной панели печи и топочных газов. В этой части труб и протекает непосредственно пиролиз, здесь поддерживается наиболее жесткий температурный режим. Частично охлажденные топочные газы поступают затем в конвекционную камеру 5, где теплопередача осуществляется за счет менее эффективной конвекции тепла. В расположенной здесь секции труб сырье и пар-разбавитель нагреваются до необходимой температуры, после чего они поступают в радиантную секцию труб и продукты пиролиза уходят из печи на дальнейшую переработку. Топочный газ направляется на утилизацию его тепла и затем выводится в атмосферу.

Современные установки пиролиза отличаются большой мощностью и высокой степенью утилизации тепла дымовых газов и продуктов пиролиза. Технологическая схема одной из них изображена на рис. 10. Пиролиз осуществляется в трубчатой печи 1, в горелки которой подают топливо и воздух. Тепло топочных газов после их выхода из конвекционной секции используется в теплообменниках 2, 3 и 4 соответственно для перегрева водяного пара, идущего на пиролиз, испарения и перегрева углеводородного сырья и нагревания водного конденсата, используемого для получения пара. После этого топочные газы через дымовую трубу выводятся в атмосферу.

Продукты пиролиза выходят из трубчатой печи с температурой 850—870°C. Во избежание полимеризации олефинов и осмоления их нужно быстро охладить до 500—700°C, т. е. подвергнуть «закалке». Ранее для этой цели служили закалочные



шаемую охлажденной водой. В результате этого из газа пиролиза конденсируются вода и так называемое легкое масло, а газ пиролиза выводится на установку разделения. Легкое масло отстаивается от воды в сепараторе 13, частично направляется на орошение колонны 7, а остальное количество выводится с установки на дальнейшую переработку.

Горячая вода из сепаратора 13 проходит узел очистки 14, после чего часть ее через теплообменник 11 возвращается в котел-утилизатор 8 и затем в виде пара идет на пиролиз. Другая часть воды направляется в системы утилизации ее тепла 15 (например, отопление помещений, подогрев технологических потоков), дополнительно охлаждается в холодильнике 16 и возвращается на орошение в аппарат 12.

Термический крекинг. Термический крекинг твердого или мягкого парафина применяют в промышленности для целевого получения жидких олефинов с прямой цепью из 5—20 атомов углерода. По технологии это производство во многом аналогично пиролизу и термическому крекингу нефтепродуктов. Расщепление также осуществляется в трубчатой печи, но при температуре $\approx 550^\circ\text{C}$, когда еще не протекают глубокие процессы конденсации и ароматизации. Для повышения выхода олефинов рекомендуется применять водяной пар. Во избежание вторичных реакций крекинг проводят до небольшой степени превращения парафина (20—25 %), возвращая его после отделения легких фракций снова в процесс.

Продукты крекинга состоят из газа ($\approx 20\%$) и жидких веществ (углеводороды C_5 и выше); образуется также 1—2 % кокса. Наибольший интерес представляют жидкие продукты, которые отделяют от газа и перегоняют с выделением тех или иных фракций. Ниже приведен типичный фракционный состав жидких продуктов крекинга парафина (в % от превращенного сырья):

| | | | |
|---|-------|--|-------|
| До 140°C ($\text{C}_5\text{—C}_8$) | 20 | $180\text{—}240^\circ\text{C}$ ($\text{C}_{11}\text{—C}_{13}$) | 11—13 |
| $140\text{—}180^\circ\text{C}$ ($\text{C}_9\text{—C}_{10}$) | 10—15 | $240\text{—}320^\circ\text{C}$ ($\text{C}_{14}\text{—C}_{18}$) | 14—16 |

Содержание олефинов в этих фракциях составляет 70—80 %. Из них 90—95 % приходится на долю олефинов с двойной связью на конце цепи — α -олефинов, которые представляют особый интерес для синтеза поверхностно-активных веществ.

Каталитический крекинг. Основной особенностью каталитического крекинга, определяющей его технологическое оформление, является быстрое закоксовывание алюмосиликатного катализатора, ведущее к потере его активности. Вследствие этого при периодической работе катализатор приходится каждые 10 мин регенерировать, пропуская через него для выжига кокса горячий воздух, температуру которого строго регулируют во избежание оплавления поверхности. При этом катализатор нагревается до $550\text{—}600^\circ\text{C}$ и может служить теплоносителем при эндотермических реакциях крекинга углеводородов.

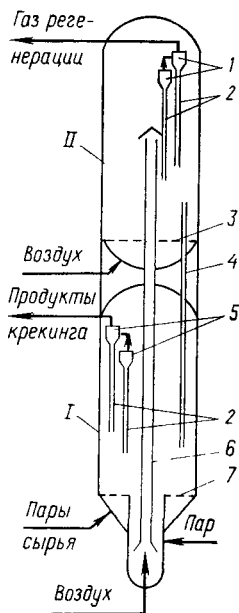


Рис 11 Схема реакционного узла флюид-процесса
I — реактор, II — регенератор, 1, 5 — циклоны, 2 — катализаторные трубы, 3, 7 — распределительные решетки, 4 — перегонная труба, 6 — подъемник

Совершенствование процесса каталитического крекинга пошло по линии создания непрерывных систем. Крекинг и регенерация осуществляются в двух отдельных аппаратах, через которые циркулирует катализатор. Более широкое применение нашла система каталитического крекинга в псевдооживленном слое катализатора (флюид-процесс). В процессе используют микросферический катализатор, способный находиться в потоке воздуха или паров во взвешенном состоянии.

Схема реакционного узла каталитического крекинга в псевдооживленном слое микросферического катализатора изображена на рис. 11. В этом случае реактор I и регенератор II располагают друг над другом в одном агрегате, представляющем собой колонну высотой до 60—70 м. Закоксованный катализатор поднимается горячим воздухом по центральному подъемнику 6 в регенератор II. Туда же через распределительную решетку 3 поступает подогретый воздух для выжига кокса. Во избежание перегревов регенератор в нескольких местах охлаждают водой, а полученный пар используют для технологических целей в этом же производстве. Дымовые газы отделяются в циклонах I от захваченных ими частиц катализатора, которые сыплются по трубам 2 обратно в псевдооживленный слой. Регенерированный катализатор по трубе 4 стекает в реактор I, куда через распределительную решетку 7 поступают пары углеводородного сырья. Продукты крекинга проходят циклоны 5, где они отделяются от захваченных частиц катализатора, и направляются на дальнейшую переработку. Отработанный катализатор отпаривают водяным паром от захваченных углеводородов, и он снова идет на регенерацию.

При любой системе крекинга продукты после их охлаждения разделяют на жидкость и газ. Дополнительное количество газа выделяется при стабилизации крекинг-бензина, т. е. при отгонке из него летучих веществ. Эти газы являются источником олефинов для органического синтеза.

Выделение и концентрирование олефинов

Газы, получаемые при различных процессах крекинга и пиролиза, значительно различаются по составу, что видно из данных табл. 5. Их можно разделить на три группы.

1. Газы термического и каталитического крекинга, содержащие много углеводородов C_3 и C_4 , но мало этилена. Из этих газов выгодно выделять пропилен и бутены, а другие компоненты направлять на пиролиз или использовать иначе.

2. Газы пиролиза газообразных углеводородов, содержащие мало высших фракций. Такие газы не могут служить источником бутенов; из них выделяют этилен и пропилен.

3. Газы пиролиза жидких нефтепродуктов, содержащие значительные количества олефинов C_2 — C_4 .

Газы крекинга (первая группа) разделяют чаще всего абсорбционно-ректификационным методом. Этот же метод иногда используют и для разделения газов пиролиза, но на современных крупных установках применяют низкотемпературную ректификацию, так как она дает более чистые фракции олефинов и требует меньше энергии.

Подготовка газа к разделению. В газах крекинга и пиролиза содержится ряд примесей, от которых их нужно предварительно очищать. Одни из них вызывают коррозию аппаратуры (H_2S), другие затвердевают при охлаждении (CO_2 , H_2O) и могут привести к закупорке аппаратуры, третьи близки к олефинам по температуре кипения и загрязняют получаемые фракции (C_2H_2 , метилацетилен). Кроме того, в газе содержатся пары жидких при обычных условиях углеводородов, представляющих значительную ценность (бензол, пентены).

Основная масса высших углеводородов и воды отделяется уже на начальной стадии сжатия газа. После этого при промежуточной и конечной ступенях сжатия газ очищается от остающихся примесей.

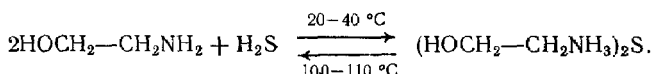
Способ очистки газа от сероводорода и диоксида углерода выбирают в зависимости от концентрации этих примесей. При значительном их количестве чаще всего ведут абсорбцию этаноламинами с последующей полной нейтрализацией газов кислотного характера щелочью в скрубберах; при небольшой концентрации H_2S и CO_2 достаточно промывать газы водным раствором щелочи. Очистка водным раствором этаноламинов основана на том, что эти органические основания дают с сероводородом

Таблица 5. Состав газов крекинга и пиролиза* в % (масс.)

| Компонент | Каталитический крекинг | Пиролиз смеси этана и пропана | Пиролиз бензина | Компонент | Каталитический крекинг | Пиролиз смеси этана и пропана | Пиролиз бензина |
|-----------|------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------|------------------------|-------------------------------|-----------------|
| CH_4 | 6—7 | 16—18 | 15—20 | C_4H_8 | 19—22 | 2—4 | 8—12 |
| C_2H_4 | 2,5—3,5 | 36—38 | 30—40 | C_4H_{10} | 20—32 | — | 1—3 |
| C_2H_6 | 6—7 | 26—28 | 5—8 | C_4H_6 | — | 1—3 | 5—7 |
| C_3H_6 | 14—17 | 10—12 | 15—20 | H_2 | 0,7—0,9 | 1,5—2 | 0,9—1,2 |
| C_3H_8 | 13—15 | 5—6 | 1—3 | | | | |

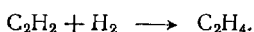
* Кроме углеводородов C_5 и высших.

и диоксидом углерода довольно стабильные при низкой температуре соли, которые при нагревании диссоциируют:



Поэтому в десорбере этаноламин можно регенерировать и возвращать на абсорбцию. Окончательную осушку газа проводят диэтиленгликолем или твердой щелочью, но чаще всего — с помощью оксида алюминия или цеолитов, хорошо адсорбирующих влагу.

Для очистки газа от ацетиленовых углеводородов используют селективное гидрирование на гетерогенных контактах, не затрагивающее олефины:



Для этой цели подходят палладиевый катализатор (на носителе) и никелькобальтхромитный контакт, работающие при 150—230°C. Вместе с ацетиленом могут гидрироваться и реакционно-способные диены. Если их хотят сохранить, очистку от ацетилена целесообразно проводить после отделения фракции C_4 . Часто эту очистку осуществляют на полученных фракциях $\text{C}_2\text{—C}_3$, что требует добавки к ним водорода.

Разделение газа пиролиза. Существуют многочисленные схемы разделения газов пиролиза методом низкотемпературной ректификации. Они различаются, во-первых, получаемыми фракциями и их чистотой: обычно выделяют метановодородную, этиленовую, этановую, пропиленовую и C_4 -фракцию. Нередко получают чистый метан, а пропиленовую фракцию отделяют от содержащегося в ней пропана. Во-вторых, может различаться порядок выделения фракций, например первоначально отделяют углеводороды $\text{C}_3\text{—C}_4$ или, наоборот, метановодородную фракцию. И, наконец, используют разное давление (0,15—7,0 МПа), определяющее, в свою очередь, градиент холода, необходимый для создания флегмы при ректификации.

Чаще всего разделение ведут при давлении 3—4 МПа, что для отделения метановодородной фракции требует температуры минус 100°C. Она создается этиленовым холодильным циклом, который может работать лишь при наличии пропиленового (реже аммиачного) холодильного цикла. Пропилен при сжатии и охлаждении водой способен конденсироваться и при дросселировании до разных давлений может создать температуру от 0 до —40°C. При такой температуре конденсируют компримированный этилен, за счет чего при дросселировании до разных давлений создается температура от —60 до —100°C.

Ввиду высокой стоимости создания такого холода на современных установках применяют разнообразные меры по его экономии. Прежде всего, утилизируют холод и давление получаемых фракций за счет их дросселирования, детандирования, ис-

пользования принципа теплового насоса. Широко применяют также ступенчатое охлаждение агентами с разным градиентом температур, в том числе и для создания флегмы в так называемых разрезных ректификационных колоннах, разделенных на две или более части со своими дефлегматорами, из которых только верхний работает при наиболее низкой температуре. Используют также отдельный ввод газа и конденсата по высоте колонн в места, соответствующие их составу. Все это позволило снизить затраты энергии на разделение газа и вместе с усовершенствованиями в стадии пиролиза и укрупнением установок существенно удешевить получаемые фракции олефинов.

Одна из современных технологических схем разделения газов, получаемых при пиролизе бензина, представлена на рис. 12. Газ с установкой пиролиза последовательно сжимается в пяти ступенях турбокомпрессора 1 (на схеме изображены только три ступени), проходит после каждой из них водяной холодильник 2 и сепаратор 3, где он отделяется от конденсата (вода и органические вещества). Для лучшего отделения более тяжелых углеводородов конденсат с последующей ступени сжатия дросселируют и возвращают в сепаратор предыдущей ступени (на схеме показано только для I и II ступеней сжатия). Благодаря этому создается ректификационный эффект, и в конденсате после I ступени компрессора собираются в основном углеводороды, жидкие при обычных условиях. Они отделяются от растворенных газов в отпарной колонне 4. Полученный пироконденсат выводят на переработку, а газы возвращают во всасывающую линию I ступени компрессора.

После III ступени сжатия газ проходит очистку от примесей кислотного характера. Очистку ведут водным раствором щелочи, циркулирующим через насадочный скруббер 5. Затем газ сжимают до конечного давления 3,5—4,0 МПа. Образовавшийся при этом конденсат отделяется от газа и после сепаратора IV ступени сжатия направляется в отпарную колонну 6. Там растворившийся газ отгоняется, и его возвращают для сжатия в IV ступень компрессора. Кубовая жидкость колонны 6 состоит в основном из углеводородов $C_4 + C_5$, и для их разделения легкий пироконденсат поступает в ректификационную колонну 21. Сюда же для переработки направляется фракция, выделенная при глубоком охлаждении.

После отделения высших углеводородов газ проходит осушитель 7, заполненный Al_2O_3 или цеолитом, и поступает в блок глубокого охлаждения и разделения газа.

С целью экономии холода предварительное охлаждение газа проводят ступенчато, при помощи хладагентов с разным градиентом температур. Газ проходит последовательно холодильники 8 и 9, работающие на пропилене из холодильного цикла. В первом из них пропилен испаряется под давлением при минус 5—минус 15°C и только во втором при атмосферном давлении и температуре —45°C, что позволяет сэкономить энергию на

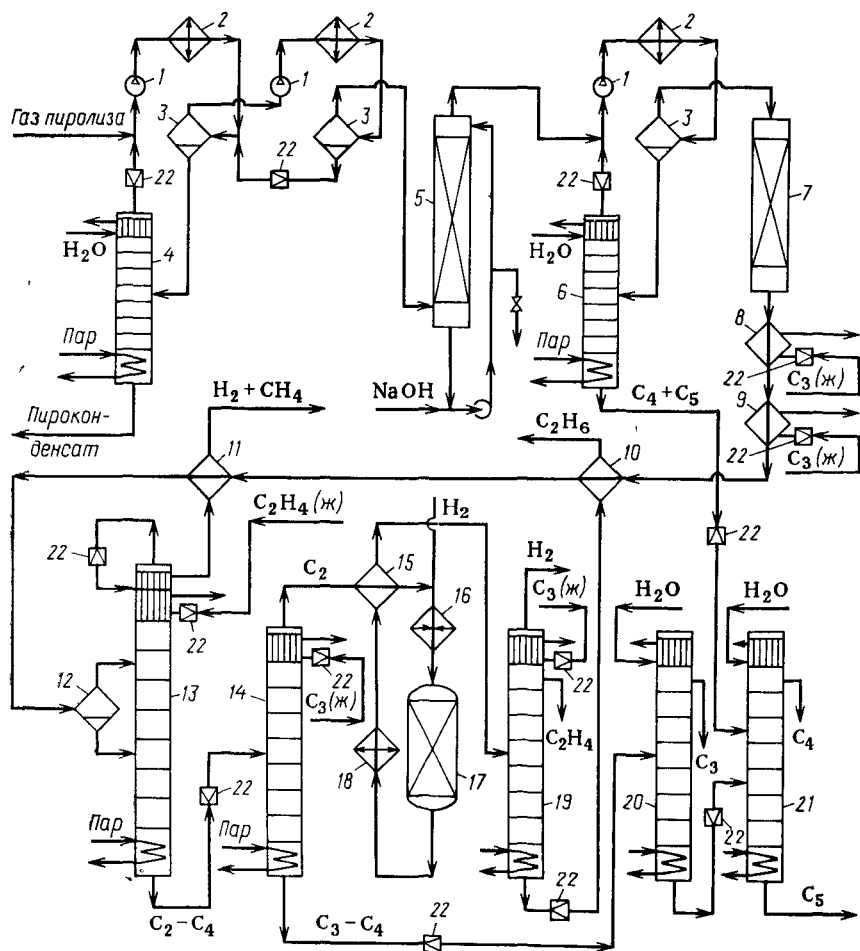


Рис. 12. Технологическая схема разделения газов при пиролизе бензина. 1 — пятиступенчатые турбокомпрессоры; 2, 8—11, 18 — холодильники; 3, 12 — сепараторы; 4, 6 — отпарные колонны; 5 — скруббер; 7 — осушитель; 13, 14, 19—21 — ректификационные колонны; 15 — теплообменник; 16 — паровой подогреватель; 17 — аппарат гидроочистки; 22 — дроссельные вентили

сжатие хладагента. Дальнейшее охлаждение ведут в холодильнике 10, где утилизируется холод испарения этановой фракции, полученной при разделении газа, и в холодильнике 11, в котором хладагентом является метановодородная фракция. Поскольку выходящие из этих холодильников газообразные этановая и метановодородная фракции имеют низкие температуры, их холод дополнительно используется (на схеме не показано).

В блоке предварительного охлаждения часть компонентов газа конденсируется. Газ отделяется от жидкости в сепараторе 12, потоки направляются на соответствующие по составу пара и

жидкости тарелки ректификационной колонны 13, называемой деметанизатором. Ее назначение — отделить метановодородную фракцию от более тяжелых углеводородов, собирающихся в кубе колонны. Метан — трудно сжижаемый газ, кроме того, он разбавлен водородом, что еще сильнее понижает температуру его конденсации. Поэтому для создания флегмы в деметанизаторе требуется наиболее глубокий холод, вследствие чего охлаждение в дефлегматоре проводят главным образом при помощи испарения жидкого этилена из холодильного цикла при атмосферном давлении и температуре -100°C . Для частичной замены этого холода полученную метановодородную фракцию дросселируют до 0,5—0,6 МПа и используют ее холод в верхнем дефлегматоре деметанизатора.

Кубовая жидкость деметанизатора 13 состоит в основном из углеводородов C_2 — C_4 . Дальнейшая задача заключается в разделении углеводородов C_2 и C_3 , что осуществляется в ректификационной колонне 14, называемой деэтанализатором. Обычное давление в ней 2,5 МПа, а температура верха около -10°C , поэтому для создания флегмы требуется охлаждение за счет пропиленового холодильного цикла (пропилен испаряется под давлением, способным обеспечить нужную температуру его кипения). С верха колонны 14 отводят смесь этилена и этана с примесями ацетиленов и незначительных количеств метана и пропилена. Эта фракция поступает в блок гидроочистки от ацетиленов. Ее подогревают в теплообменнике 15 за счет тепла обратного потока и затем в паровом подогревателе 16, после чего добавляют небольшое количество водорода и гидрируют в аппарате гидроочистки 17 на гетерогенном катализаторе.

Очищенную фракцию охлаждают водой в холодильнике 18 и затем холодной фракцией в теплообменнике 15, после чего она поступает в ректификационную колонну 19, называемую этиленовой. Ее назначение — разделение этилена и этана с одновременной очисткой этилена от метана и введенного при гидроочистке водорода.

Колонна 19 обычно работает при давлении 2,0—2,3 МПа и температуре верха минус 30—минус 35°C , что достигается охлаждением дефлегматора за счет испарения жидкого пропилена из холодильного цикла. Водород с примесью метана и этилена отводится с верха колонны и возвращается на соответствующую ступень сжатия исходного газа. Жидкий этилен отбирают с одной из верхних тарелок колонны 19. Иногда его хранят в жидком состоянии и тогда направляют непосредственно в хранилища или транспортные цистерны. Чаще он требуется в газобразном виде и может потребляться при разном давлении. В зависимости от этого холод этиленовой фракции утилизируют тем или иным образом (например, подобно этановой фракции). В кубе колонны 19 собирается жидкая этановая фракция, которую дросселируют и используют ее холод, как описано выше

Кубовую жидкость деэтанизатора 14 направляют для ректификации в депропанизатор 20. В депропанизаторе под давлением ≈ 2 МПа отгоняют пропанпропиленовую фракцию, для чего достаточно охлаждать дефлегматор водой. Эту фракцию получают и хранят в жидком виде, но в зависимости от требуемого давления при последующих синтезах ее можно дросселировать и использовать ее холод для тех или иных нужд. Фракцию $C_4 + C_5$ собирают в кубе депропанизатора и подвергают дополнительному разделению на бутеновую и пентеновую фракции в колонне 21.

Концентрирование и разделение фракций олефинов. *Этиленовая фракция*, полученная при разделении газов пиролиза, часто содержит до 2—3 % метана и этана, а без очистки от ацетилена до 1—2 % этого углеводорода. На современных установках качество этилена значительно выше, поскольку для его полимеризации в полиэтилен требуется чистота 99,9 % и более.

Пропиленовая фракция в зависимости от источника ее получения может содержать разные количества пропилена и пропана. Так, при ее выделении из крекинг-газов содержание пропилена достигает лишь 30—40 % (об.), а при пиролизе углеводородных газов — 60—80 % (об.); при пиролизе бензина в ней содержится до 90—95 % (об.) пропилена. Другими ее компонентами являются углеводороды C_2 (0,2—2,0 % об.) и C_4 (0,3—2,0 % об.), а также при отсутствии гидроочистки по 0,5—2,0 % (об.) метилацетилена и пропадиена. Нередко эти пропиленовые фракции используют для синтезов без дополнительной очистки, что особенно относится к более концентрированным фракциям, полученным из газов пиролиза. Для ряда синтезов пропиленовые фракции, однако, целесообразно концентрировать, отделяя основную массу пропана ректификацией. Ввиду близости температуры его кипения к температуре кипения пропилена ($\Delta t = 5,5^\circ C$) для этого требуется колонна с 100—200 тарелками и флегмовым числом около 10. При ректификации в пропановую фракцию переходят и метилацетилен с пропадиеном. Получают и пропилен высокой чистоты (99,9 %), необходимый для производства полипропилена.

Бутеновые фракции в зависимости от источника их получения могут различаться не только относительным содержанием бутенов и бутанов, но и соотношением их разных изомеров, а также бутадиена-1,3 (в % масс.):

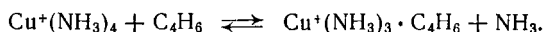
| | $n-C_4H_{10}$ | <i>изо</i> - C_4H_{10} | $n-C_4H_8$ | <i>изо</i> - C_4H_8 | C_4H_6 |
|----------------------------------|---------------|--------------------------|------------|-----------------------|----------|
| Каталитический крекинг | 10—20 | 35—50 | 25—40 | 5—10 | — |
| Пиролиз | 5—7 | 1—3 | 20—25 | 30—35 | 30—40 |

Помимо них во фракции содержатся углеводороды C_3 (0,5—2,0 % масс.) и C_5 (0,5—1,5 % масс.).

Разделение бутеновой фракции обычной ректификацией невозможно ввиду близких летучестей ее компонентов. Поэтому приходится прибегать к специальным методам, основанным на

экстрактивной дистилляции, хемосорбции и различиях в реакционной способности олефинов.

При переработке C_4 -фракции пиролиза для выделения бутадиена-1,3 распространен метод хемосорбции водными растворами аммиачных комплексов ацетата одновалентной меди:



Как видно из табл. 4, такие комплексы с бутадиеном-1,3 более стойки, чем комплексы с олефинами, и при обработке фракции поглотительным раствором при минус $10-0^\circ C$ извлекается в основном бутадием-1,3. При нагревании до $40^\circ C$ происходит десорбция связавшихся олефинов с некоторой частью бутадиена-1,3; при $70-75^\circ C$ выделяют чистый бутадием-1,3, а поглотительный раствор после охлаждения возвращают на сорбцию. Процесс проводят в противоточном каскаде аппаратов с мешалками: каждый аппарат снабжен сепаратором и насосом. Свежий поглотительный раствор подают в первый аппарат, а бутеновую фракцию — в последний, чем создают наиболее благоприятные условия для сорбции разбавленной фракции свежим поглотительным раствором, а концентрированную фракцию абсорбируют уже насыщенным раствором.

На современных установках хемосорбцию проводят в нескольких экстракционных колоннах, в которых жидкая фракция и поглотительный раствор движутся противотоком за счет разницы их плотностей (рис. 13). Охлажденный сорбент поступает в верхнюю часть первого экстрактора 1 и движется сверху вниз через все три аппарата. Исходную фракцию C_4 подают в середину третьего экстрактора, и она, как более легкая, поднимается вверх; из одной колонны в другую ее перекачивают насосами. Освобожденная от бутадиена-1,3 фракция C_4 ($C_4H_{10} + C_4H_8$) выводится из верхней части экстрактора 1, выполняющей роль сепаратора. Насыщенный раствор с низа экстрактора 3 перетекает

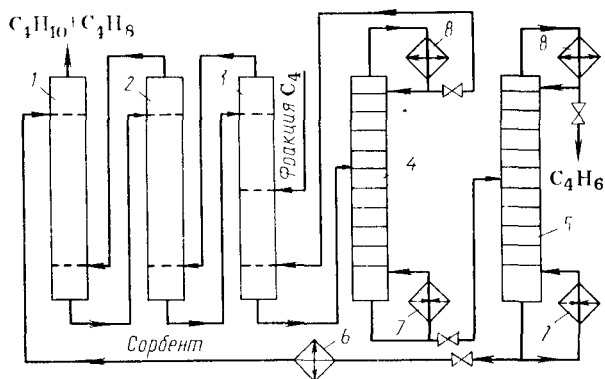
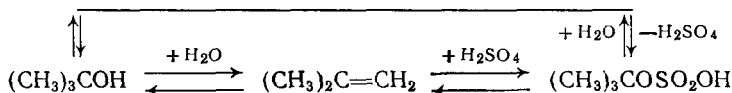


Рис. 13. Технологическая схема выделения бутадиена-1,3 из фракции C_4 хемосорбцией:

1—3 — экстракторы; 4, 5 — отпарные колонны, 6 — холодильник, 7 — кипятильники, 8 — дефлегматоры

в отпарную колонну 4, где при 40°C отгоняются захваченные олефины. Так как они содержат много бутадиена-1,3, их возвращают на сорбцию в нижнюю часть колонны 3. Раствор из куба колонны 4 подают в отпарную колонну 5, где за счет нагревания бутадиен-1,3 десорбируется, а регенерированный сорбент охлаждают в холодильнике 6 и возвращают в экстракторы.

В последнее время для выделения бутадиена-1,3 все шире используют метод экстрактивной дистилляции. По сравнению с фурфуролом в качестве экстрагента имеют преимущество ацетонитрил и N-метилпирролидон, в присутствии которых различие в относительных летучестях бутадиена-1,3 и олефинов возрастает (табл. 4), причем бутадиен-1,3 можно сразу отделить от других компонентов. Изобутен, однако, приходится извлекать химическими методами, из которых наибольшее применение нашел сернокислотный. Он основан на том, что более реакционно-способный изобутен взаимодействует с 40—60 %-й H_2SO_4 , с которой другие олефины не реагируют. При достаточно низкой температуре образуются *трет*-бутилсерная кислота и *трет*-бутиловый спирт, которые при нагревании раствора разлагаются до изобутена, а побочно образуются низшие полимеры изобутена:



Технологическая схема разделения фракции C_4 пиролиза бензина экстрактивной дистилляцией изображена на рис. 14. Фракцию C_4 подают в среднюю часть колонны 1, на верх которой вводят ацетонитрил. Раствор из куба поступает в отпарную колонну 2, где отгоняется бутадиен-1,3 и регенерируется экстрагент, возвращаемый в колонну 1. Не поглощенная в ней смесь

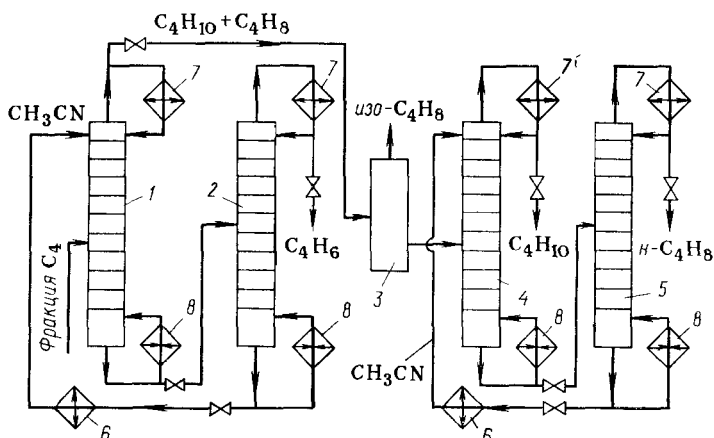


Рис. 14. Технологическая схема разделения фракции C_4 экстрактивной дистилляцией:

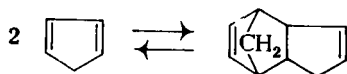
1, 4 — ректификационные колонны; 2, 5 — отпарные колонны; 3 — узел хемосорбции изобутена; 6 — холодильники; 7 — дефлегматоры; 8 — кипятильники

бутенов и бутанов направляется в узел 3 для хемосорбции изобутена, после чего остаток поступает на экстрактивную дистилляцию в колонну 4. С верха ее удаляются бутаны, которые можно подвергнуть дополнительной ректификации для получения индивидуальных *n*- и изобутана. *n*-Бутены в колонне 5 отгоняются от экстрагента, который возвращают в колонну 4.

Пентеновая фракция имеет еще более сложный состав, примерно соответствующий таким данным (в % масс.):

| | Катали- тический крекинг | Пиролиз бензина | | Катали- тический крекинг | Пиролиз бензина |
|------------------------|--------------------------------|--------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------|
| <i>n</i> -Пентан . . . | 12 | 26 | Циклопентен | — | 1—2 |
| Изопентан . . | 60 | 24 | Пентадиен . . . | — | 9 |
| <i>n</i> -Пентен . . . | 12 | 12 | Изопрен | — | 13 |
| Изопентен . . | 16 | | Циклопентадиен | — | 8—12 |

Наибольшее значение из этих соединений имеют изопентен, изопрен и циклопентадиен, а также изопентан. Для выделения циклопентадиена разработан способ его димеризации:

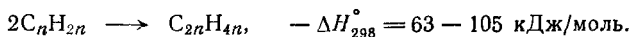


Пентеновую фракцию выдерживают под давлением при 100—120°C после чего остальные углеводороды отгоняют от более высококипящего димера. Последний можно затем деполимеризовать нагреванием до 200°C с получением циклопентадиена. Этот углеводород и его димер являются ценным сырьем для ряда синтезов.

Изопрен из C_5 -фракции пиролиза бензина извлекают только экстрактивной дистилляцией, комбинированной с частичной отгонкой примесей и ректификацией сырой фракции, так как хемосорбция медноаммиачными растворами в данном случае недостаточно селективна.

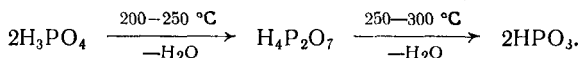
Получение олефинов реакциями их взаимного превращения

Кислотная олигомеризация олефинов. Полимеризация олефинов является равновесной реакцией, противоположной их крекингу:



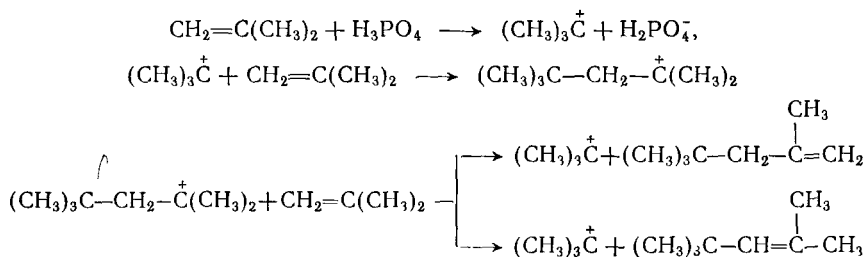
Соответственно, в противоположность процессу крекинга олефинов (см. рис. 6, кривая 1), полимеризация термодинамически возможна лишь при температуре ниже 500°C. Повышение давления способствует полимеризации, так как реакция протекает с уменьшением объема. Равновесие процесса в значительной мере зависит от строения олефина и его низших полимеров. Например, для сильно разветвленных углеводородов термодинамические соотношения для полимеризации менее благоприятны, вследствие чего диизобутен деполимеризуется уже при 120—150°C.

Для получения низкомолекулярных полимеров (олигомеры) обычно процесс проводят при повышенной температуре в присутствии катализаторов кислотного типа. Из них практическое значение нашел гетерогенный контакт Ипатьева. Контакт готовят, пропитывая кизельгур, асбест или другие материалы ортофосфорной кислотой. Она при 200—300°C дегидратируется, в результате чего получаются пиро- и метафосфорные кислоты:

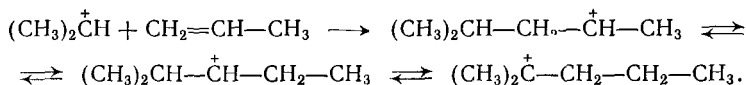


Каталитическую активность проявляют только орто- и пирофосфорная кислоты, причем во избежание их глубокой дегидратации нужно все время добавлять в реакционную массу водяной пар, сдвигающий равновесие реакции в благоприятную сторону.

Полимеризация с кислотными катализаторами протекает по ионному механизму с промежуточным образованием карбокатиона в результате присоединения к олефину протона, отдаваемого кислотой. Дальнейший процесс идет ступенчато путем последовательного присоединения карбокатиона по двойной связи олефина с передачей протона олефину или другому акцептору протонов (H_2O , H_2PO_4 и т. д.). Состав и строение димеров изобутена (80 % 2,4,4-триметилпентена-1 и 20 % 2,4,4-триметилпентена-2) позволяют предположить, что они образуются так:

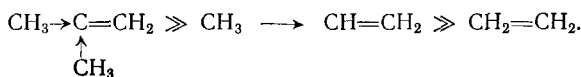


Строение полимеров *n*-олефинов более сложно, так как промежуточно образующиеся вторичные карбокатионы склонны к изомеризации:



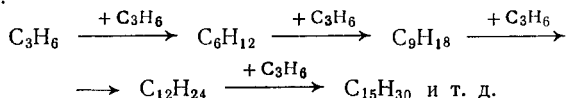
При дальнейшем взаимодействии с олефинами и отщеплении протона образуются многочисленные изомеры, среди которых находятся углеводороды $\text{CR}_2=\text{CHR}$ ($\approx 45\%$), $\text{CR}_2=\text{CR}_2$ ($\approx 25\%$) и $\text{CHR}=\text{CHR}$ ($\approx 30\%$).

При кислотной полимеризации реакционная способность олефинов изменяется в обычном порядке, обусловленном индуктивным влиянием алкильных заместителей:



Вследствие этого для полимеризации изобутена требуются более мягкие условия, чем для пропилена и *n*-бутенов, в то время как этилен полимеризуется с большим трудом.

В кинетическом отношении кислотная полимеризация олефинов представляет собой последовательный процесс, приводящий к образованию смеси продуктов различной степени полимеризации:



Состав продуктов регулируют степенью конверсии исходного олефина, причем при целевом получении, например, тетрамера пропилена образовавшиеся димер и тример возвращают на полимеризацию.

При олигомеризации олефинов протекают и некоторые побочные реакции, особенно при повышении температуры: образуются парафины, нафтены, ароматические углеводороды, смолистые продукты конденсации. За счет расщепления промежуточных карбокатионов и последующей соолигомеризации получают олефины с числом атомов углерода, не кратным числу *C* в исходном олефине. Во избежание указанных побочных реакций полимеризацию олефина следует проводить при возможно низкой температуре, при которой, тем не менее, достигается достаточная скорость основного процесса.

Технология процесса. В присутствии твердого фосфорнокислотного катализатора в промышленности полимеризуют пропилен, изобутен, смеси бутенов с пропиленом и бутенов с пентенами — для производства тримера и тетрамера пропилена (изононен и изододецен), диизобутена, сополимера пропилена и *n*-бутена (изогептен) и т. д. Обычно кислотной полимеризации подвергают фракции углеводородов *C*₃ и *C*₄, выделенные из газов крекинга (пропан-пропиленовая и бутан-бутеновая фракции).

На полимеризацию, как уже указывалось, благоприятно влияет повышение давления. Это обусловлено не только термодинамическими факторами, но и значительным ускорением процесса и возможностью работы без регенерации катализатора. При низком давлении на катализаторе постепенно сорбируются высшие продукты полимеризации и осмоления. При повышении давления часть продуктов полимеризации конденсируется, увлекая с собой в жидкую фазу (вымывая) соединения, дезактивирующие катализатор. Обычно работают при давлении 3—6 МПа, что обеспечивает длительный срок службы катализатора без регенерации.

При промышленном осуществлении процесса важно поддержание оптимальной температуры (320—350°C для этилена, 180—240°C для пропилена, 130—170°C для изобутена). Высокая экзотермичность реакции обусловила выбор двух типов

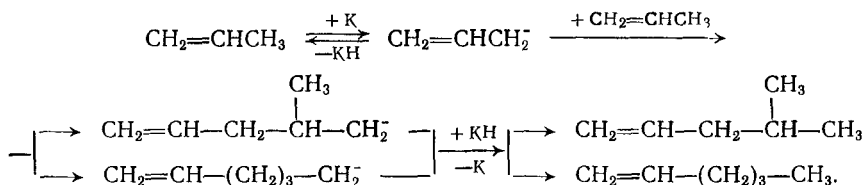
реакторов: 1) кожухотрубного, в трубах которого находится катализатор и тепло отводится через стенку теплоносителем, кипящим в межтрубном пространстве, и 2) колонного с несколькими сплошными слоями катализатора и с подачей между ними жидкой исходной фракции, испарение которой обеспечивает съём тепла реакции.

От продуктов реакции вначале отгоняют непревращенный олефин и возвращают его на реакцию. Затем отделяют низшие олигомеры и, если они не являются целевыми, их также возвращают на реакцию. Затем отгоняют целевой олигомер, содержащий небольшое количество низшего и высшего олигомеров; остаток от перегонки состоит из высших олигомеров, количество которых стараются свести к минимуму. При практическом использовании описанных олигомеров следует иметь в виду, что они имеют очень разветвленное строение, обуславливающее плохую биоразлагаемость синтезируемых из них продуктов. Поэтому их применение ограничено областями, где биоразлагаемость синтезируемых из них веществ не имеет существенного значения.

Наряду с описанным существует другой способ олигомеризации олефинов, состоящий в алюминийорганическом синтезе высших α -олефинов (он рассматривается в главе IV).

Димеризация и содимеризация олефинов. Кроме олигомеризации олефинов, одними из продуктов которой являются димеры, важное значение приобретают некоторые процессы димеризации и содимеризации низших олефинов с образованием олефинов C_5 — C_7 . Последние оказались ценными веществами для других синтезов или мономерами для сополимеризации с низшими олефинами (например, пентен-1, гексен-1, 4-метилпентен-1, 4-метилпентен-2).

Катализаторами этих реакций могут быть алюминийорганические соединения, комплексы переходных металлов и щелочные металлы. Последние применяют в виде суспензии калия в углеводородном масле или натрия, иммобилизованного на карбонате щелочного металла. При таком типе катализа за счет отрыва протона промежуточно образуется анион олефина, который ведет последующие превращения:

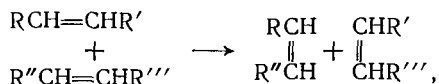


При содимеризации пропилена с этиленом получается пентен-1:



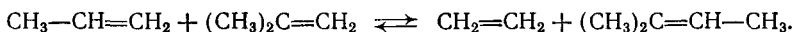
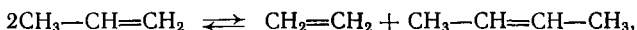
Эти процессы проводят при температуре 150—170°C и давлении около 10 МПа, необходимом для поддержания смеси в жидком состоянии. Степень конверсии исходных олефинов составляет около 10 %, что обеспечивает высокую селективность по целевым олефинам.

Диспропорционирование олефинов. Недавнее открытие реакции диспропорционирования (метатезис) олефинов, протекающей по общему уравнению



вызвало большой интерес. Необычный способ разрыва и образования двойной связи, видимо, обусловлен промежуточным возникновением карбенов R_2C : и их последующим превращением.

Практическое значение этот процесс имеет главным образом для диспропорционирования пропилена в этилен и *n*-бутен и смеси пропилена и изобутена в этилен и 2-метилбутен-2:



Полученные *n*-бутен и 2-метилбутен-2 могут далее превращаться соответственно в бутадиен-1,3 и изопрен. Эти реакции обратимы и почти не имеют теплового эффекта. Вследствие этого равновесная степень конверсии мало зависит от температуры, составляя для диспропорционирования пропилена 50—55 %. Реакции диспропорционирования протекают в присутствии многочисленных гомогенных и гетерогенных катализаторов, из которых лучшими являются оксиды молибдена и вольфрама, нанесенные на Al_2O_3 или SiO_2 . Высокая активность катализаторов достигается при 150—400°C, причем для повышения производительности реакцию осуществляют при давлении 1—4 МПа. Процесс проводят в адиабатическом реакторе со сплошным слоем катализатора, который периодически регенерируют, выжигая кокс воздухом при 500°C. Кроме целевой реакции побочно протекают изомеризация и расщепление олефинов, а также диспропорционирование с участием образующихся продуктов. Однако селективность достигается высокая — 95—97 % при степени конверсии пропилена 40—45 %. Реакционные газы разделяют ректификацией под давлением, возвращая непревращенный пропилен на реакцию.

Диспропорционирование пропилена реализовано в промышленности (процесс «Триолефин»), но не получило большого развития.

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

По своей ценности в качестве исходных веществ для органического синтеза ароматические углеводороды занимают второе место после олефинов. Среди веществ, получаемых из ископаемого

Таблица 6. Характеристики ароматических углеводородов

| Углеводород | Температура кипения при 0,1 МПа, °С | Температура плавления, °С | Температура вспышки, °С |
|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Бензол | 80,1 | +5,5 | -14 |
| Толуол (метилбензол) | 110,6 | -95,0 | +5 |
| о-Ксилол (1,2-диметилбензол) | 144,4 | -25,2 | +29 |
| м-Ксилол (1,3-диметилбензол) | 139,1 | -47,9 | +29 |
| п-Ксилол (1,4-диметилбензол) | 138,3 | +13,3 | +29 |
| Псевдокумол (1,2,4-триметилбензол) | 169,3 | -43,8 | — |
| Дурол (1,2,4,5-тетраметилбензол) | 196,8 | +79,2 | — |
| Нафталин | 218,0 | +80,3 | — |

сырья, наибольшее значение имеют бензол и ксилолы, производство которых в США достигает соответственно 5 и 3 млн. т в год. Меньше используют нафталин, толуол, псевдокумол и дурол, из которых последние два частично получают и синтетическим путем.

Некоторые характеристики ароматических соединений приведены в табл. 6. Температуры кипения изомерных ксиололов очень близки, и их можно разделить только частично и то лишь очень четкой ректификацией (это относится и к изомерным три- и тетраметилбензолам). *п*-Ксилол и дурол плавятся выше других изомеров, что используют для их выделения из смесей методом кристаллизации. Этот же способ применяют для выделения нафталина.

Наличие ароматической системы связей придает ароматическим углеводородам более высокую способность сорбироваться по сравнению с другими углеводородами, особенно с парафинами и нафтенами. Ароматические углеводороды обладают значительной растворимостью в таких полярных жидкостях, как жидкий диоксид серы, диэтиленгликоль, фенол, в которых углеводороды других классов растворяются очень слабо. Они хорошо сорбируются твердыми адсорбентами (активным углем, силикагелем). Эти свойства ароматических углеводородов используют в промышленности для их выделения экстракцией, экстрактивной перегонкой и адсорбцией.

Как видно из табл. 6, бензол, толуол и ксилолы имеют низкую температуру вспышки, что обуславливает их высокую пожароопасность. По своим токсическим свойствам они значительно превосходят углеводороды других классов и являются кровяными ядами, нарушающими систему костномозгового кровообращения. Вследствие этого предельно допустимая концентрация (ПДК) в атмосфере производственных помещений составляет для бензола 20 мг/м³, для толуола и ксиололов 50 мг/м³.

Главным источником получения ароматических углеводородов являются процессы ароматизации ископаемого сырья, а именно пиролиз и риформинг нефтепродуктов и коксование каменного угля.

Ароматизация нефтепродуктов

Продукты пиролиза как источник ароматических углеводородов.

Ранее уже говорилось, что при пиролизе нефтепродуктов с целью получения низших олефинов происходит ароматизация углеводородов с прямой цепью. В результате этого в жидких продуктах пиролиза (в пироконденсате и смолах) накапливаются значительные количества ароматических соединений, которые можно из них выделить.

Выход смолы, как мы видели выше, снижается при пиролизе более легкого сырья, при повышении температуры и времени контакта. Изменение в том же направлении двух последних параметров приводит к увеличению степени ароматизации смолы пиролиза, т. е. содержания в ней ароматических соединений. В результате их выход на исходное сырье при прочих равных условиях проходит через максимум в зависимости как от температуры (рис. 15), так и от времени контакта. На современных установках пиролиза бензина при жестком режиме достигается суммарный выход смолы 20—25 % (масс.), причем смола содержит 85—95 % ароматических веществ. При пиролизе углеводородных газов C_3 — C_4 выход смолы примерно того же состава падает до 5—8 %. В этом случае, как и для недостаточно крупных установок пиролиза бензина, становится целесообразной централизованная переработка смолы на нескольких специальных заводах.

При первичной переработке полученных при пиролизе жидких продуктов их разделяют на четыре фракции: 1) так называемую «головку», содержащую в основном парафины и олефины C_5 , об использовании которых уже говорилось выше; 2) «легкое» масло (75—180°C), состоящее главным образом из моноциклических ароматических углеводородов с примесью олефинов и парафинов; 3) «среднее» масло (180—300°C); 4) остаток, идущий на получение бензольного кокса. Способы выделения ароматических соединений из этих фракций рассмотрены ниже.

Каталитический риформинг. Первоначальное назначение риформинга состояло в повышении октанового числа прямогонного бензина. Затем этот процесс стали применять для целевого получения ароматических углеводородов.

В отличие от каталитического крекинга на алюмосиликатах, при каталитическом риформинге используют бифункциональ-

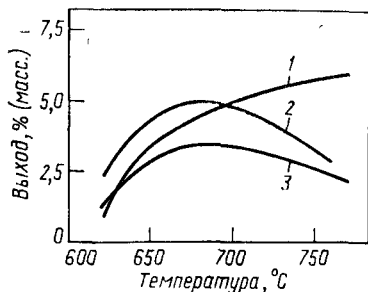
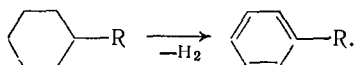


Рис. 15. Температурная зависимость выхода ароматических углеводородов при пиролизе жидких нефтепродуктов:

1 — бензол; 2 — толуол; 3 — ксилолы

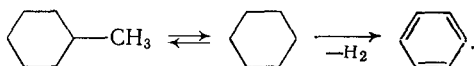
ные катализаторы. Из них наибольшее значение приобрели платина на высокопористом оксиде алюминия (платформинг) и в последнее время платинорениевый катализатор на носителе кислотного типа (рениформинг). Оба процесса осуществляют при 470—540°C под давлением в присутствии водорода.

Химические превращения при каталитическом риформинге определяются бифункциональностью катализатора. На кислотных центрах протекают в основном реакции изомеризации парафинов в изопарафины и пятичленных нафтен в гомологи циклогексана. С другой стороны, на металле (Pt или Pt + Re) развивается ряд гомолитических превращений, из которых важное значение имеет дегидрирование шестичленных нафтен, содержащихся в исходной фракции:



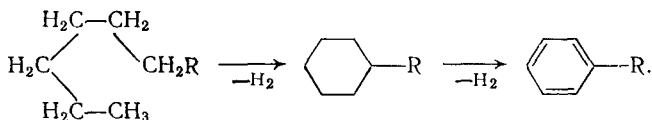
Как видно из рис. 5, эта реакция термодинамически возможна уже при 520—570 К (250—300°C), причем ее равновесие сильно смещается вправо при дальнейшем повышении температуры.

Пятичленные нафтен сначала превращаются в циклогексан и его гомологи, а при последующем дегидрировании также дают ароматические углеводороды:



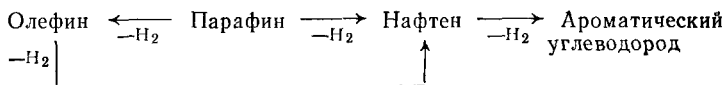
Термодинамические данные показывают, что равновесие этой изомеризации при высокой температуре неблагоприятно для образования циклогексана. Однако, благодаря последующему дегидрированию в ароматические углеводороды, шестичленные нафтен непрерывно выводятся из системы, что способствует высокой степени конверсии гомологов циклопентана.

При ужесточении режима риформинга все более значительную роль в образовании циклических соединений приобретает реакция дегидроциклизации парафинов:

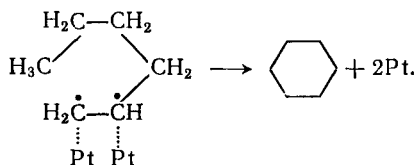


В меньшем количестве получают пятичленные нафтен, которые рассмотренным выше путем превращаются в ароматические углеводороды.

При объяснении механизма дегидроциклизации предполагают: 1) прямую дегидроциклизацию парафина в нафтен с дегидрированием последнего в ароматический углеводород или 2) дегидрирование парафина в олефин с его последующей циклизацией:



При адсорбции молекулы парафина или олефина на двух соседних активных центрах катализатора получают промежуточные аддукты свободнорадикального типа, которые далее замыкаются в цикл:



Изопарафины, главная цепь которых состоит из пяти атомов С, тоже способны к ароматизации. Это можно объяснить их предварительной изомеризацией в парафины с более длинной цепью или замыканием пятичленного цикла с последующей изомеризацией его в шестичленный.

Кроме рассмотренных реакций, имеющих целевое значение при риформинге, протекают и побочные процессы, часто нежелательные. Так, в некоторой степени происходит расщепление (крекинг) высших углеводородов с образованием низших газообразных олефинов и парафинов. В присутствии гидрирующих катализаторов (Pt) олефины насыщаются водородом и дают парафины. Поэтому, в отличие от газов крекинга, газы риформинга состоят почти исключительно из парафинов, значительно разбавленных водородом.

Другой нежелательной реакцией является дегидроконденсация ароматических углеводородов с образованием полициклических и конденсированных соединений. Ее дальнейшее развитие приводит к значительному выделению кокса, который отлагается на поверхности катализатора и дезактивирует его. Поскольку реакция дегидроконденсации обратима, проведение риформинга под давлением водорода предотвращает чрезмерное закоксовывание и удлиняет срок службы катализатора.

Доля перечисленных реакций в общем балансе риформинга зависит от фракционного и группового состава исходного сырья, температуры, давления водорода и других факторов. Замечено, что дегидроциклизация легче протекает с разветвленными парафинами и ускоряется с увеличением числа углеродных атомов в главной цепи. Давление водорода не только предотвращает образование кокса, но способствует изомеризации парафинов и гидрогенолизу нафтен и парафинов, замедляя, однако, дегидроциклизацию. С повышением температуры ускоряются все реакции, но особенно крекинг жидких углеводородов, когда получают газообразные продукты. Соответствующим выбором параметров процесса можно обеспечить наиболее благоприятные условия риформинга для данного вида сырья.

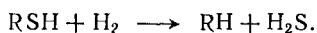
Технология каталитического риформинга. В настоящее время риформинг применяют в промышленности для двух главных целей: для повышения октанового числа моторных топлив и для получения индивидуальных ароматических углеводородов.

В первом случае сырьем служит лигроиновая фракция или тяжелые прямогонные бензины, октановое число которых в результате риформинга увеличивается с 35—40 до 80—90 пунктов. Во втором случае риформингу подвергают более узкие фракции нефти, содержащие парафины и нафтены с тем же числом атомов углерода, что и целевой ароматический углеводород. При получении бензола, толуола и ксилолов берут фракции, выкипающие в следующих пределах: для бензола от 60 до 85°C, для толуола от 85 до 105—110°C, для ксилолов от 110 до 130—135°C. При этом для образования бензола необходим более жесткий режим риформинга, чем для образования его гомологов.

Благодаря давлению водорода катализатор риформинга, как уже говорилось, может работать длительное время без значительного закоксовывания и дезактивирования. При давлении 3,5—5,0 МПа, когда отложение кокса практически исключается, регенерацию катализатора вообще не проводят (безрегенерационный процесс), а после 1—2 лет службы из отработанного катализатора извлекают платину, используя ее для приготовления другого контакта. Недостатком этой системы является невысокая степень ароматизации сырья. В схеме с регенерацией катализатора (ультраформинг) давление водорода более низкое (1,5—2,0 МПа) и через каждые 5—7 сут с катализатора выжигают кокс.

При рениформинге катализатор более стабилен, способен работать при более низком давлении (1 МПа) и высоких нагрузках, обеспечивая повышенную степень ароматизации сырья. При этом в ароматические углеводороды превращается свыше 90 % нафтенных и примерно 50 % парафинов.

Катализатор риформинга чувствителен к отравлению соединениями серы, причем чувствительность тем больше, чем ниже давление водорода. Поэтому бензин или другую узкую прямогонную фракцию сернистой нефти предварительно очищают от сернистых соединений, обычно гидрированием на катализаторах, стойких к сере (оксиды или сульфиды кобальта, вольфрама и молибдена, их смеси):



Технологическая схема платформинга представлена на рис. 16. Исходную нефтяную фракцию подогревают в теплообменнике 5, смешивают с водородом и нагревают в трубчатой печи 6 до температуры, необходимой для очистки от серы. Гидроочистка проводится в реакторе 4 на катализаторе, стойком к соединениям серы. Горячие газы из аппарата 4 отдают свое тепло исходной нефтяной фракции в теплообменнике 5 и охлаждаются водой (и частично конденсируются) в холодильнике 2. В сепараторе 1 конденсат отделяют от H_2 и H_2S и насосом 3₁ подают на стадию риформинга.

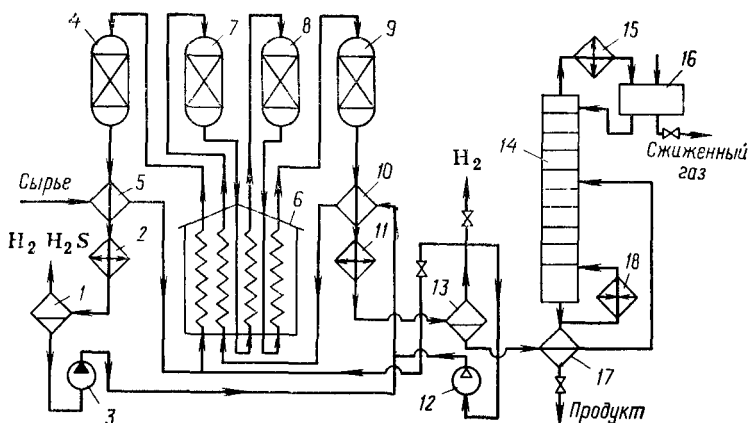


Рис. 16 Технологическая схема платформинга:

1, 13 — сепараторы, 2, 11 — холодильники; 3 — насос; 4 — реактор гидроочистки; 5, 10, 17 — теплообменники, 6 — трубчатая печь, 7—9 — реакторы, 12 — циркуляционный компрессор; 14 — стабилизационная колонна; 15 — конденсатор; 16 — сборник; 18 — кипятильник

Перед теплообменником 10 сырье смешивается с циркулирующим водородом, а затем подогревается в теплообменнике 10 и в трубчатой печи 6. Платформинг осуществляют в реакторах 7, 8 и 9 адиабатического типа. Ввиду высокой эндотермичности процесса приходится подогревать реакционную массу из аппаратов 7 и 8 в печи 6. В последнем реакторе 9 платформинг завершается. Тепло горячих газов используют в теплообменнике 10 для подогрева смеси, идущей на риформинг, а затем охлаждают газы в холодильнике 11. Полученный конденсат отделяется от водорода в сепараторе 13 и направляется на стабилизацию.

Водород (с примесью низших парафинов) из сепаратора 13 разделяют на три потока. Один циркуляционным компрессором 12 подают на смешение с очищенной нефтяной фракцией, направляемой на риформинг, другой смешивают с исходной фракцией и подают на гидроочистку, а остальное выводят.

Стабилизация жидкого продукта риформинга заключается в отгонке низших углеводородов (C_4H_{10} , C_3H_8 и отчасти C_2H_6), растворившихся в нем при повышенном давлении. Конденсат из сепаратора 13 подогревается в теплообменнике 17 и поступает в стабилизационную колонну 14. Там низшие углеводороды отгоняются, их пары конденсируются в конденсаторе 15, и конденсат стекает в емкость 16. Часть его подают на верхнюю тарелку колонны в качестве флегмы, а остальное количество отводят с установки в виде сжиженного газа. Стабилизированный продукт из куба колонны 14 отдает тепло конденсату в теплообменнике 17 и направляется на дальнейшую переработку. Выделение ароматических углеводородов из жидких продуктов риформинга рассмотрено ниже.

Целевое назначение этого процесса состоит в производстве металлургического кокса. Каменный уголь специальных марок (коксуемый уголь) или смесь углей (шихта) нагревают без доступа воздуха примерно до 1000°C в специальных коксовых печах.

Коксование сопровождается глубокими химическими превращениями органической массы углей, при которых, как и в процессах термического расщепления нефтепродуктов, образуются кокс, жидкие продукты коксования и газ. Уголь беднее водородом, чем нефть, и поэтому выход кокса очень велик (75—80 %), а выход жидких продуктов незначителен (4—5 %).

Органическая масса углей состоит, как известно, из углеводов, кислород-, серо- и азотсодержащих соединений сложного строения. Последние три класса веществ разлагаются при коксовании с выделением воды, оксидов углерода, сероводорода, сероуглерода, аммиака, а также низших кислород-, серо- и азотсодержащих органических соединений (фенол, тиофен, пиридин и их гомологи) и их более сложных аналогов с конденсированными ядрами. Углеводороды, первоначально содержащиеся в угле и полученные при разложении веществ других классов, подвергаются глубоким химическим превращениям. В их основе лежат те же реакции пиролиза и ароматизации, как и при термических превращениях нефтепродуктов. В результате получается широкая гамма ароматических углеводородов — бензол, толуол, ксилолы, три- и тетраметилбензолы, нафталин, антрацен, фенантрен, их гомологи и еще более многоядерные углеводороды. Высокая температура коксования обуславливает почти полную ароматизацию образующихся жидких продуктов: в них содержание соединений других классов (главным образом, олефинов) не превышает 3—5 %.

Коксовый газ, в соответствии с ранее рассмотренным влиянием на процесс температуры, обогащен термодинамически более стабильными углеводородами и водородом. В нем содержится ≈ 60 % водорода, 25 % метана и 2—3 % этилена. Как органическое сырье он представляет лишь небольшой интерес, хотя из него иногда выделяют этилен, используя его для различных синтезов. Главным же образом коксовый газ применяют как газообразное топливо и для получения водорода.

Коксовые печи. Процесс коксования угля происходит в камерных печах, обогреваемых через стенку топочными газами. С целью более равномерного нагревания шихты камеры делают довольно узкими (400—450 мм) и располагают несколько десятков таких камер параллельно друг другу. Так получается коксовая батарея, в которой между каждой парой камер имеются обогревательные простенки для движения горячих топочных газов. Для повышения экономичности коксовых печей очень важно полнее использовать тепло топочных газов. Поэтому в печах

Рис. 17. Схема коксовой печи:

1 — перекидные каналы; 2 — стояки, 3 — коксовые камеры; 4 — обогревательные простенки, 5 — регенераторы

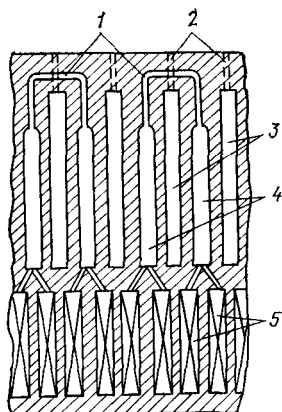
устанавливают специальные регенераторы, расположенные непосредственно под камерами. В них горячий топочный газ нагревает насадку из огнеупорного кирпича, а за счет тепла насадки подогреваются воздух и топливный газ, идущий на сжигание.

Схема коксовой печи изображена на рис. 17. Печь имеет ряд параллельных коксовых камер 3 высотой 4,3 м и длиной около 14 м. Обогревательные простенки 4 выполнены в виде вертикальных ходов (вертикалов) и соединены друг с другом перекидными каналами 1. У каждого обогревательного простенка имеются два регенератора 5 (один для воздуха, другой для топливного газа). Нагретые горячей насадкой воздух и топливный газ сгорают в нижней части вертикалов, а образовавшиеся газы движутся вверх и по перекидному каналу поступают в соседний простенок, по которому опускаются вниз. В регенераторах газы нагревают насадку и по общему борovu отводятся из коксовой печи. После охлаждения первой пары регенераторов переключают поток газов на обратный и т. д. Летучие продукты отводят из коксовых камер по стоякам 2. Шихту в камеры загружают сверху при помощи специальных вагонеток, а кокс выгружают из печи посредством коксовыталкивательных машин.

Конденсация и улавливание летучих продуктов. Коксовый газ, выходящий из печи, содержит пары летучих органических соединений, воды, аммиака. Дальнейшая переработка газа состоит в конденсации малолетучих веществ и улавливании аммиака, пиридиновых оснований и несконденсировавшихся соединений.

Летучие продукты коксования (*прямой коксовый газ*) из печи 1 (рис. 18) попадают по стоякам в газосборную трубу 2. Там происходит первичное охлаждение и конденсация газа за счет испарения аммиачной воды, которая впрыскивается в трубу через специальные разбрызгиватели. При этом продукты коксования охлаждаются до 85—90°C и некоторая их часть конденсируется. Коксовый газ охлаждается затем до 30—35°C в холодильнике 3, где конденсируется дополнительное количество смолы. Выходящий из холодильника газ содержит смоляной туман и для его отделения проходит электрофильтр 4, после чего газодувкой 5 транспортируется в последующие отделения.

Конденсат из газосборной трубы 2, холодильника 3 и электрофильтра 4 разделяют в сепараторе 6 на органический и водный слои. Первый представляет собой каменноугольную смолу,



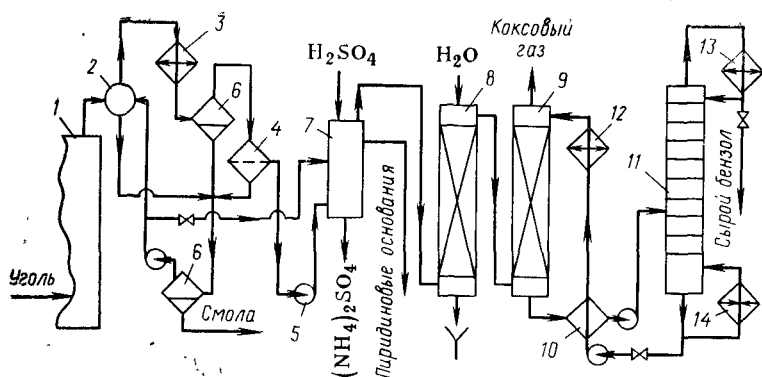


Рис. 18. Технологическая схема конденсации и улавливания летучих продуктов коксования каменного угля:

1 — коксовая печь; 2 — газосборная труба; 3, 8, 12 — холодильники; 4 — электрофилтр; 5 — газодувка; 6 — сепаратор; 7 — установка для улавливания аммиака и пиридиновых оснований; 9 — абсорбер; 10 — теплообменник; 11 — десорбер; 13 — дефлегматор; 14 — кипятильник

содержащую более высококипящие органические вещества и направляемую на переработку в смолперегонный цех. Водный слой (аммиачная вода) частично возвращают в газосборную трубу для первичного охлаждения продуктов коксования, а остальное выводят на установку 7 для улавливания аммиака и пиридиновых оснований; туда же попадает и газ после электрофилтра. На этой установке имеются испаритель аммиака из аммиачной воды, сатуратор для поглощения азотистых оснований серной кислотой, кристаллизатор для сульфата аммония и аппарат для вытеснения пиридиновых оснований аммиаком из их сульфатов.

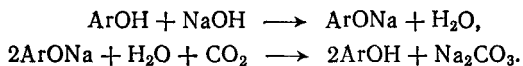
Газ после установки 7 еще содержит пары летучих органических соединений (бензол, толуол). Для их улавливания газ охлаждают водой в холодильнике 8 непосредственного смешения и направляют в абсорбер 9, орошаемый поглощательным маслом. Выходящий из абсорбера так называемый *обратный коксовый газ* используют для обогрева коксовых печей, а его избыток расходуют для других целей. Насыщенное поглощательное масло с низа абсорбера проходит теплообменник 10, где подогревается обратным регенерированным маслом, и поступает в десорбер 11. Там происходит ректификация, в результате которой отгоняется смесь легких ароматических соединений (*сырой бензол*). Освобожденное от сырого бензола поглощательное масло отдает тепло насыщенному маслу в теплообменнике 10, дополнительно охлаждается в холодильнике 12 и вновь используется для абсорбции бензольных углеводородов из коксового газа.

Ароматические соединения, образовавшиеся при коксовании, находятся в каменноугольной смоле и сыром бензоле. Их состав и переработка с целью выделения индивидуальных соединений рассмотрены далее. Выход каменноугольной смолы составляет 32—34 кг, а сырого бензола 10—11 кг на 1 т сухого угля.

Выделение и концентрирование ароматических углеводородов

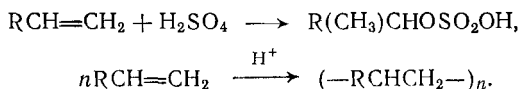
Содержание ароматических углеводородов в жидких продуктах, получаемых при разных процессах ароматизации, колеблется от 30—60 % (катализат риформинга) до 95—97 % (сырой бензол и смола коксования каменного угля). Из других углеводородов в них присутствуют олефины (от 2—3 до 15 %), парафины и нафтенy. Кроме того, в продуктах коксования находятся некоторые кислородные соединения (фенол, кумарон), пиридиновые основания, а также сернистые гетероциклические соединения (тиофен, тиотолен, тионафтен), по температуре кипения близкие к соответствующим ароматическим углеводородам.

Выделение и очистка ароматических соединений проводятся на широких или более узких фракциях, полученных при ректификации продуктов. В случае сырого бензола и смолы коксования одной из стадий является выделение фенолов путем обработки фракций водным раствором щелочи, а из щелочного раствора свободные фенолы регенерируют при помощи диоксида углерода:



Этот коксохимический метод был первым для получения фенола, крезолов и ксиленолов.

Важным этапом является очистка фракций ароматических углеводородов от олефинов. Для коксохимических продуктов, содержащих лишь небольшое количество олефинов, применяется сернокислотный способ, состоящий в обработке фракций 90—93 %-й H_2SO_4 . При этом часть олефинов дает кислые алкилсульфаты и переходит в кислотный слой, а остальные полимеризуются:



Жидкие продукты пиролиза содержат значительное количество олефинов, и очистка этих продуктов серной кислотой невыгодна. Для этой цели осуществляют гидрирование на катализаторах, не затрагивающих ароматические связи.

Для фракций коксохимического происхождения после сернокислотной очистки от олефинов следует заключительная ректификация с получением товарных продуктов. Однако во фракциях продуктов пиролиза и риформинга содержится еще много парафинов, которые отделить обычной ректификацией невозможно. Для этой цели применяют экстракцию ароматических углеводородов достаточно селективными растворителями (ди-, три- и тетраэтиленгликоль, диметилсульфоксид), причем для увеличения селективности к ним добавляют 5—8 % воды.

Схема выделения ароматических углеводородов методом экстракции изображена на рис. 19. Исходную углеводородную

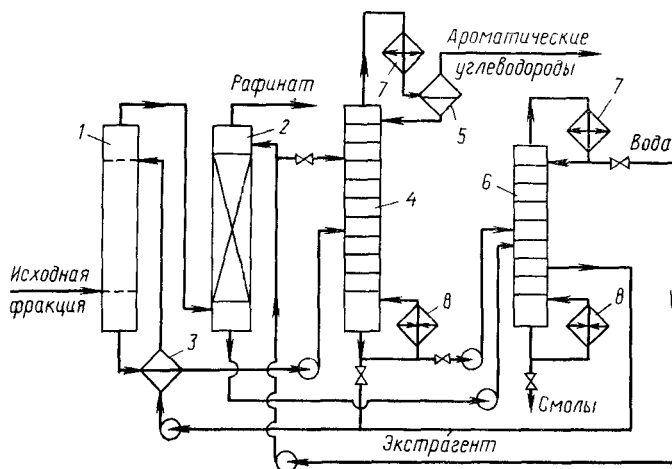
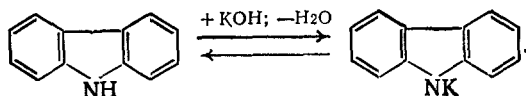


Рис. 19. Технологическая схема экстракционного выделения ароматических углеводородов:

1, 4 — ректификационные колонны; 2 — скруббер; 3 — теплообменник; 5 — сепаратор; 6 — колонна регенерации экстрагента; 7 — дефлегматоры; 8 — кипятильники

фракцию подают в нижнюю часть экстракционной колонны 1, где она движется вверх противотоком к экстрагенту, вводимому в верхнюю часть колонны. Пространства под и над местом ввода потоков играют роль сепараторов. Рафинат, уходящий с верха колонны, уносит некоторое количество экстрагента, и для его регенерации рафинат промывают в скруббере 2 водой, после чего используют как топливо. Насыщенный экстрагент с низа колонны 1 подогревают в теплообменнике 3 горячим регенерированным экстрагентом и направляют в колонну 4, где осуществляется экстрактивная отгонка ароматических углеводородов с водой. В сепараторе 5 отделяется вода, и ее возвращают в колонну 4, а смесь ароматических углеводородов подают на окончательную ректификацию. Экстрагент с низа колонны 4 после охлаждения возвращают на экстракцию, а часть его выводят на регенерацию в колонну 6, где от него отгоняют излишнее количество воды и очищают от продуктов конденсации. Степень извлечения ароматических углеводородов этим методом достигает 93—99 %.

Для выделения ароматических углеводородов с конденсированными циклами (нафталин, антрацен, фенантрен) используют главным образом методы кристаллизации. Из антраценовых фракций каменноугольной смолы (270—350 °С) сплавлением с гидроксидом калия и последующим гидролизом выделяют еще одно ценное для органического синтеза вещество — карбазол:



Характеристика фракций ароматических углеводородов. Существует ароматическое сырье двух основных видов: коксохимическое и нефтехимическое, различающиеся главным образом содержанием органических соединений серы. Нефтехимические продукты из-за отсутствия серы в исходных нефтяных фракциях или в результате гидроочистки содержат всего 0,0001—0,002 % S, а коксохимические — примерно в 100 раз больше. Это имеет большое значение при каталитических методах переработки ароматических соединений, когда присутствующие соединения серы приводят к быстрому отравлению или повышенному расходу катализатора. Другими примесями являются олефины (бромное число до 0,6 г Br₂ на 100 г) и парафины (сульфируемость не менее 99 %).

Бензол и толуол в зависимости от сорта имеют содержание от 99,0 до 99,9 % основного вещества.

Ксилольные фракции могут различаться соотношением изомеров ксилола и содержанием этилбензола, близкого к ксилолам по температуре кипения (136,2°C) и также образующегося при термическом разложении топлив. Примерный состав ксилольных фракций таков [в % (масс.)]:

| | о-Ксилол | м-Ксилол | п-Ксилол | Этилбензол |
|----------------------------------|----------|----------|----------|------------|
| Коксохимический ксилол | 10—12 | 52—60 | 14—20 | 8—12 |
| Нефтяной ксилол | 20—24 | 40—45 | 18—20 | 14—16 |

Разделение этих фракций состоит в четкой ректификации, обычно совмещаемой с изомеризацией ксилолов и выделением наиболее ценного *п*-кислота кристаллизацией или другими способами. В этом варианте метод описан ниже.

Триметилбензол содержится в тяжелой фракции сырого бензола и во фракциях 160—180°C катализаторов риформинга и продуктов пиролиза. Кроме трех изомерных триметилбензолов (в том числе до 30 % псевдокумола) во фракции находятся близки кипящие изомеры этилтолуолов и другие примеси. Вследствие этого выделение индивидуальных веществ из фракции затруднительно и реализовано в промышленности лишь в небольшом масштабе.

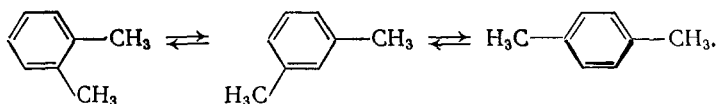
Тетраметилбензолы находятся во фракции 180—210°C продуктов коксования, пиролиза и риформинга. Состав этой фракции еще более сложен, чем в предыдущем случае, и ее разделение редко осуществляют в промышленности.

Нафталин до сих пор получают главным образом из нафталиновой фракции каменноугольной смолы (210—230°C). Ее кристаллизуют в охлаждаемых водой барабанных кристаллизаторах, снимая нафталин с барабана специальным ножом. Сырой продукт отжимают от масел при нагревании на гидравлических прессах, получая так называемый прессованный нафталин (температура кристаллизации не менее 78°C, содержание нафталина 96—98 %). После обработки серной кислотой и перегонки получают более чистый кристаллический нафталин ($t_{\text{крст}} = 79,6—$

79,8°C, 99,0—99,5 % основного вещества). Некоторое распространение получил и сублимированный нафталин, выделяемый в виде чешуек при сублимации прессованного нафталина.

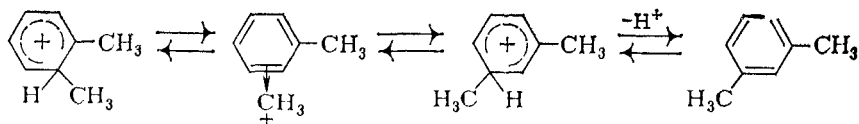
Получение ароматических углеводородов изомеризацией и деалкилированием

Изомеризация ароматических углеводородов. В ксилольных фракциях, выделенных из продуктов переработки каменного угля или нефти, содержится сравнительно мало наиболее ценных изомеров — *о*- и *п*-ксилола. В связи с этим для дополнительного получения этих углеводородов разработаны и нашли промышленное применение методы изомеризации гомологов бензола. Изомеризация гомологов бензола является обратимым процессом, причем для ксилолов устанавливается равновесие между всеми тремя изомерами:



В равновесной смеси при умеренной температуре (25—75°C) содержится ≈ 60 % *мета*-, 24 % *пара*- и 16 % *орто*-изомера, а при 400—500°C ≈ 52 % *мета*-, 23 % *пара*- и 25 % *орто*-изомера. Такое высокое содержание *м*-ксилола указывает на его более высокую термодинамическую стабильность.

Изомеризация происходит под влиянием катализаторов кислотного типа. Среди них наиболее активен хлорид алюминия, способный вызывать реакцию в жидкой фазе уже при 50°C. В присутствии гетерогенного алюмосиликатного катализатора требуется более высокая температура (400—500°C), и процесс проводят в газовой фазе. В последнее время получили распространение и цеолитные катализаторы. В любом случае реакция протекает через промежуточное образование σ -комплексов, образующихся из ароматического соединения и протона, генерируемого катализатором. Дальнейший процесс состоит в образовании π -комплекса и миграции CH_3 -группы к соседнему атому углерода с последующей отдачей протона:



При изомеризации алкилароматических углеводородов всегда присутствует небольшое количество побочных продуктов, представляющих собой замещенные бензолы меньшей и большей степени алкилирования по сравнению с исходным соединением. Так, при переработке ксилолов получается около 3 % низших гомологов (бензол и толуол) и 2—3 % полиметилбензолов.

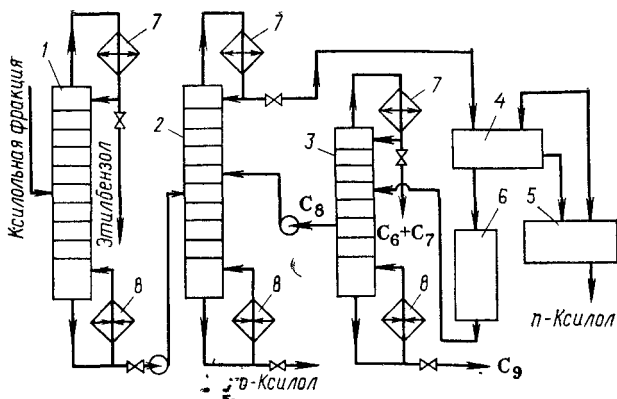


Рис. 20. Технологическая схема разделения ксилольной фракции, совмещенного с изомеризацией:

1 — колонна отгонки этилбензола; 2 — колонна выделения *о*-ксилола; 3 — колонна отделения легкой и тяжелой фракций; 4, 5 — установки I и II ступеней кристаллизации; 6 — установка изомеризации; 7 — дефлегматоры; 8 — кипятильники

В промышленности процесс изомеризации ксилолов всегда комбинируют с разделением соответствующих фракций. Схема комплексной переработки ксилольной фракции изображена на рис. 20.

В первой ректификационной колонне 1 из исходной ксилольной фракции отгоняется более летучий этилбензол. Во второй колонне 2 проводится совместная ректификация вновь поступающих и изомеризованных ксилолов. В кубе этой колонны собирают наименее летучий *о*-ксилол, который выводят из системы в виде готового продукта. Смесь *м*- и *п*-ксилолов, выходящих из верхней части колонны 2, направляют на установку 4 первой ступени кристаллизации, где смесь охлаждают до минус 50 — минус 70 °С. Выпавшие кристаллы отделяют центрифугированием. Маточный раствор, полученный при фильтровании, содержит 75—85 % *м*-ксилола. Его направляют на установку 6 для изомеризации; при этом образуется дополнительное количество *о*- и *п*-ксилолов. Из изомеризованного продукта вначале отделяют ректификацией в колонне 3 побочные продукты (бензол, толуол и полиметилбензолы), а ксилолы направляют в колонну 2. Таким образом, значительная часть продукта циркулирует в стадиях 2—4—6—2.

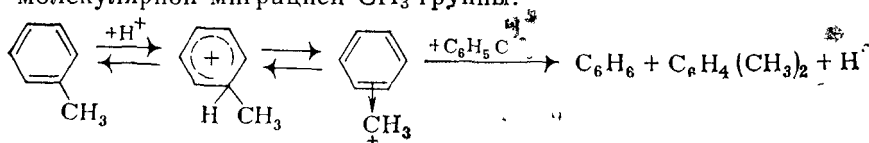
Твердый продукт, полученный при первой кристаллизации, содержит только 70—80 % *п*-ксилола. Его расплавляют и подвергают повторной кристаллизации на установке 5; после центрифугирования выделяют 98 %-й *п*-ксилол. Маточный раствор после второй кристаллизации содержит значительное количество *пара*-изомера, поэтому его возвращают на первую стадию кристаллизации.

При переработке ксилольной фракции с целью получения только одного изомера, например *п*-ксилола, отпадает необхо-

димось во второй ректификационной колонне, а остальные стадии процесса остаются теми же. Таким путем удается получить 70 % *n*-ксилола (считая на исходную ксилольную фракцию).

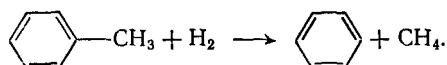
Кроме кристаллизации, для выделения *n*-ксилола применяют Парекс-процесс адсорбции цеолитами, описанный ранее для *n*-парафинов.

Другой процесс, родственный изомеризации, состоит в диспропорционировании метилбензолов с теми же катализаторами, но в более жестких условиях. Он нашел применение для превращения избыточного толуола в бензол и ксилолы, причем реакция также протекает через σ -комплекс и сопровождается межмолекулярной миграцией CH_3 -группы:



Этот процесс проводят в газовой фазе на алюмосиликатном или цеолитном катализаторе при 350—530°C и 1,0—1,2 МПа в присутствии водорода, который препятствует коксообразованию и удлиняет срок службы катализатора.

Деалкилирование гомологов бензола и нафталина. Большие масштабы потребления бензола и нафталина наряду с наличием избыточных количеств толуола и метилнафталинов обусловили практическое значение процессов деалкилирования (деметиличивания) ароматических углеводородов. В настоящее время этим способом получают значительное количество бензола и нафталина. Деалкилирование ароматических углеводородов основано на их деструктивной гидрогенизации (гидрогенолиз) с расщеплением $\text{C}-\text{C}$ -связи между ароматическим ядром и алкильной группой. Эту реакцию можно осуществлять без катализатора (термическое деалкилирование) или с гетерогенными контактами (каталитическое деалкилирование):



Термическое деалкилирование толуола успешно протекает при 700—760°C. Во избежание чрезмерного образования кокса и снижения выхода целевых продуктов процесс необходимо проводить при 4—5 МПа и избытке водорода (4:1) по отношению к толуолу. В этих условиях предотвращаются реакции дегидроконденсации ароматических соединений, являющиеся причиной коксообразования. Сообщается о 50 %-й степени конверсии толуола с последующей рециркуляцией непрореагировавшего сырья, когда выход бензола составляет до 98 % от теоретического.

Каталитическое деалкилирование ароматических углеводородов осуществляется с такими дегидрогидрирующими катализаторами, которые активны в отношении деструктивного гидриро-

вания, но не затрагивают ароматическое ядро. К ним относятся оксиды молибдена, кобальта и хрома, причем практическое применение нашел оксид хрома, нанесенный на активный оксид алюминия. Во избежание отложения кокса на поверхности катализаторов и быстрого его дезактивирования проводят процесс при давлении водорода, равном 3—10 МПа. Водород, как и при термическом деалкилировании и каталитическом риформинге, препятствует реакциям дегидроконденсации. Температура при каталитическом деалкилировании лишь немного ниже, чем при термическом, и составляет 580—620 °С. Выход бензола из толуола может превышать 95 % от теоретического.

Сравнение методов получения ароматических углеводородов.

При коксовании, пиролизе и риформинге получают следующие выходы ароматических углеводородов (в кг на 1 т ископаемого сырья):

| | Бензол | Толуол | Ксилолы | Нафталин |
|------------------------------|---------|--------|---------|----------|
| Коксование угля | 6,0—6,5 | 1,5 | 0,3 | 2,0—2,5 |
| Пиролиз лигроина | 7—9 | 4—6 | 1,5—2,5 | 2—3 |
| Платформинг лигроина | 5—10 | 5—7 | 1—3 | — |

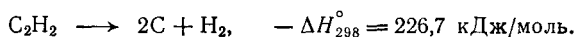
При расчете на исходную нефтяную фракцию выход ароматических углеводородов оказывается примерно в 10 раз выше указанного.

При оценке роли каждого процесса следует иметь в виду, что при коксовании и пиролизе ароматические углеводороды образуются как побочные продукты при целевом получении кокса и олефинов, и их выделение повышает экономическую эффективность производства. Поэтому до сих пор $\approx 10\%$ бензольных углеводородов и весь нафталин получают коксохимическим методом. В Западной Европе преимущественное значение для производства ароматических углеводородов имеет процесс пиролиза, и его роль возрастает во всем мире в связи с переходом на жидкое сырье, дающее повышенный выход ароматических углеводородов и бутадиена-1,3. Получаемый при этом избыточный толуол выгодно перерабатывать на бензол и ксилолы (например, в США около 30 % всего бензола производят гидродеалкилированием толуола). Наконец, только недостающее количество бензола и ксилолов целесообразно получать целевым процессом производства ароматических углеводородом — риформингом узких нефтяных фракций.

АЦЕТИЛЕН

Ацетилен — бесцветный газ, обладающий в чистом виде слабым эфирным запахом; конденсируется при $-83,8^\circ\text{C}$ (0,102 МПа); критическая температура $+35,5^\circ\text{C}$; критическое давление 6,04 МПа. Он имеет очень широкие пределы взрываемости в смеси с воздухом [2,0—81 % (об.) C_2H_2] и с кислородом [2,8—78 % (об.) C_2H_2]. Взрывоопасность ацетилена усугубляется

из-за высокой экзотермичности его разложения на простые вещества:



Это разложение идет в отсутствие кислорода при наличии соответствующих инициаторов (искра, перегрев из-за трения). При давлении до 0,2 МПа разложение имеет местный характер и не является опасным. При более высоком давлении разложение приобретает характер взрыва с детонационной волной, распространяющейся со скоростью свыше 1000 м/с. Однако взрывоопасность ацетилена снижается при его разбавлении инертными газами или парами, которые аккумулируют тепло первичного разложения ацетилена и препятствуют его взрывному распаду. При этом максимальное безопасное давление смеси зависит от концентрации ацетилена (рис. 21). Взрывоопасность ацетилена сильно возрастает в присутствии металлов, способных к образованию ацетиленидов (например, Cu_2C_2), что надо иметь в виду при выборе конструкционных материалов.

Для предохранения от взрывов чаще всего ограничивают давление при производстве ацетилена и различных синтезах безопасными пределами — 0,2 МПа. При необходимости работы под давлением разбавляют ацетилен азотом, а иногда парами реагентов. При сжатии ацетилена применяют специальные ацетиленовые компрессоры, имеющие низкую скорость перемещения движущихся частей, малую степень сжатия и температуру газа после каждой ступени компрессора не более 100°C. При расчете аппаратуры и трубопроводов принимают повышенный запас прочности. Кроме того, применяют специальные предохранительные устройства, размещаемые в разных точках технологической схемы. Из них сухие затворы (в виде шарикового клапана) предохраняют только от распространения пламени. Мокрые огнепреградители и гидравлические затворы защищают предшествующую аппаратуру от распространения взрыва. Огнепреградитель представляет собой башню с насадкой, орошаемую водой, а гидравлическим затвором служит аппарат, в котором ацетилен барботирует через слой воды. Во всех случаях при превышении установленного давления сбрасывают газы в атмосферу через гидравлические затворы или предохранительные мембраны.

Другим технически важным свойством ацетилена является его растворимость, значительно более высокая, чем у других углеводородных газов. Так, в 1 объеме воды при 20°C растворяется около 1 объема ацетилена, а при 60°C

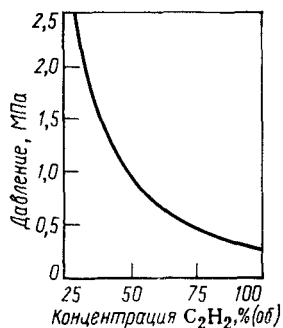


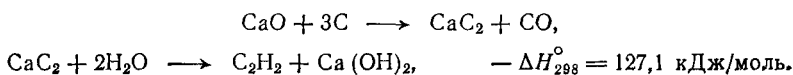
Рис 21 Зависимость максимально допустимого безопасного давления от концентрации ацетилена в смеси с азотом

растворяется 0,37 объема. Растворимость снижается в водных растворах солей и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Значительно выше растворимость ацетилена в органических жидкостях; при 20°C и атмосферном давлении она составляет (в объемах ацетилена на 1 объем растворителя): в метаноле 11,2, в ацетоне 23, в диметилформамиде 32, в N-метилпирролидоне 37. Растворимость ацетилена имеет важное значение при его получении и выделении из смесей с другими газами, а также в ацетиленовых баллонах, где для повышения их емкости по ацетилену и снижения давления используют растворитель (ацетон).

Существуют два метода производства ацетилена: более старый — из карбида кальция и новый — из углеводов.

Получение ацетилена из карбида кальция

Как известно, карбид кальция получают из оксида кальция и кокса в электродуговых печах. Реакция сильно эндотермична и требует больших затрат электроэнергии, что составляет существенный элемент в себестоимости производимого ацетилена. При разложении образовавшегося карбида кальция водой по экзотермической реакции получается ацетилен:



Из 1 кг технического карбида кальция, содержащего примеси кокса, оксида кальция и других веществ, получается 230—280 л ацетилена (эта величина называется литражом карбида). Теоретически из 1 кг чистого CaC_2 должно образоваться 380 л C_2H_2 .

При разложении карбида кальция следует соблюдать некоторые условия для нормального протекания процесса. Реакция является гетерогенной, и ее скорость зависит от размера кусков карбида, особенно сильно возрастающая при использовании карбидной мелочи и пыли. Реакционную массу необходимо перемешивать так как иначе на кусках карбида может образоваться слой извести, препятствующий полному разложению карбида и приводящий к местным перегревам. Из реакционной зоны нужно постоянно отводить тепло, чтобы предохранить ацетилен от возможной полимеризации и разложения.

Ацетиленовые генераторы. Аппараты, в которых проводится разложение карбида кальция водой, называют ацетиленовыми генераторами. По принципу отвода тепла они бывают двух типов.

1. Генераторы «мокрого» типа, в которых реакционное тепло воспринимается избыточной водой, нагревающейся при этом до 50—60°C. В них на 1 кг CaC_2 расходуется около 10 кг воды, причем гидроксид кальция получается в виде суспензии в воде, мало пригодной для последующей утилизации.

2. Генераторы «сухого» типа, в которых реакционное тепло отводится небольшим количеством избыточной воды за счет ее испарения. В этом случае гидроксид кальция получается в сухом состоянии (известь-пушонка), и его легко использовать для приготовления строительных материалов.

Генераторы «мокрого» типа делают по способу загрузки реагентов на следующие системы: «карбид в воду», «вода на карбид» и контактные, в которых вода и карбид кальция находятся в постоянном соприкосновении. Наиболее безопасными и применимыми для производства ацетилена в крупных масштабах являются генераторы типа «карбид в воду». В этих аппаратах куски карбида сразу погружаются в избыток воды, чем исключаются перегревы и создаются условия для лучшего отвода реакционного тепла.

Схема ацетиленового генератора «карбид в воду» изображена на рис. 22. Аппарат примерно на 3/4 заполнен водной суспензией гидроксида кальция. Карбид кальция в виде кусков размером 50—80 мм попадает вначале в промежуточный бункер 1, куда подают азот для вытеснения воздуха. Затем открывают коническую пробку 2 и карбид кальция пересыпается в питающий бункер 3. Подача его автоматически дозируется секторным барабаном 4, скорость вращения которого регулируют в зависимости от потребности в ацетилене. Куски карбида кальция через трубу 6, конец которой погружен в жидкость, попадают на конус 5 и равномерно распределяются по сечению генератора. Разложение карбида кальция происходит на наклонных дырчатых полках 9, причем куски его перемещаются от центра полок к периферии и обратно скребковой мешалкой 10. С помощью мешалки с кусков карбида снимается слой известкового ила.

При разложении карбида кальция водой получают раствор-суспензия гидроксида кальция в воде (известковое молоко) и шлам, состоящий из твердых примесей к исходному карбиду (кокс, ферросилиций). Шлам оседает на дне генератора и собирается в шлюзовом затворе 11, из которого его периодически выгружают. Известковое молоко непрерывно выводится с низа генератора на отстаивание. Осветленный раствор с добавленной

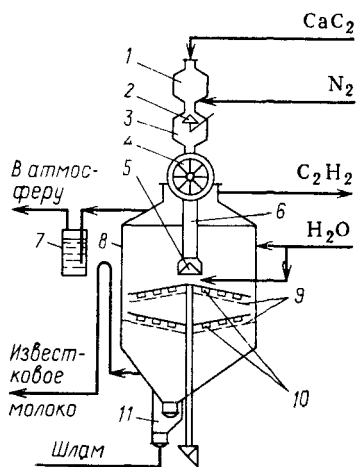


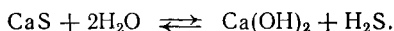
Рис. 22. Схема ацетиленового генератора системы «карбид в воду»:

1, 3 — бункеры для карбида кальция; 2 — коническая пробка; 4 — секторный барабан; 5 — распределительный конус; 6 — питающая труба; 7 — гидравлический затвор; 8 — корпус; 9 — дырчатые полки; 10 — скребковая мешалка; 11 — шлюзовый затвор

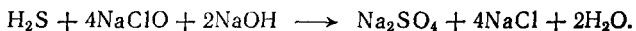
к нему свежей водой возвращают в генератор для разложения CaC_2 , чем предотвращаются слишком значительные потери ацетилена за счет его растворения в воде. Подача воды автоматически регулируется в зависимости от потребности в ацетилене. Образовавшийся ацетилен отводят из генератора, а при возможном повышении давления в аппарате сверх допустимой нормы (400—450 гПа) избыточный газ выводят в атмосферу через гидравлический затвор 7. Генераторы типа «карбид в воду» имеют производительность до 500 м³ ацетилена в час.

Еще больше мощность у «сухих» генераторов, в которых перерабатывают карбидную мелочь. Основным условием их успешной работы является тесный контакт между частицами карбида кальция и небольшим количеством воды. Это достигается введением воды через специальные разбрызгиватели и наличием в генераторе перемешивающих устройств (вращающиеся барабаны, скребковые мешалки). Благодаря этому исключается перегрев ацетилена и поддерживается равномерная температура 110—115°C.

Примеси и очистка ацетилена. По выходе из генераторов ацетилен имеет высокую концентрацию (свыше 99 % об.) и содержит небольшие примеси NH_3 , H_2S , PH_3 и др. Они образуются при разложении водой соединений, всегда присутствующих в карбиде кальция, в частности нитридов, сульфидов и фосфидов кальция и других металлов:



Эти вещества оказываются очень вредными при химической переработке ацетилена, так как они способны дезактивировать или отравлять катализаторы (например, восстанавливают соли двухвалентной ртути), и очистка является обязательным этапом в производстве карбидного ацетилена. Чаще всего для этого используют водные растворы гипохлорита натрия, окисляющие примеси в соответствующие кислоты, например:



Технологическая схема производства ацетилена из карбида кальция в генераторе «мокрого» типа представлена на рис. 23. Карбид кальция транспортируется в вагонетках 1, передвигающихся по монорельсу 2, и сыпается в бункер генератора 6 «мокрого» типа. Известковое молоко, полученное в генераторе при разложении CaC_2 поступает в отстойник 5 непрерывного действия со скребковой мешалкой, которая перемещает отстоявшийся ил к центральному спускному штуцеру. Известковый ил перекачивается затем специальным насосом в отстойные ямы. Осветленный раствор гидроксида кальция в воде из отстойника 5 через холодильник 4 возвращают в напорный бак 3, где к нему добавляют некоторое количество свежей воды для компенсации ее потерь. Из напорного бака вода поступает в генератор 6.

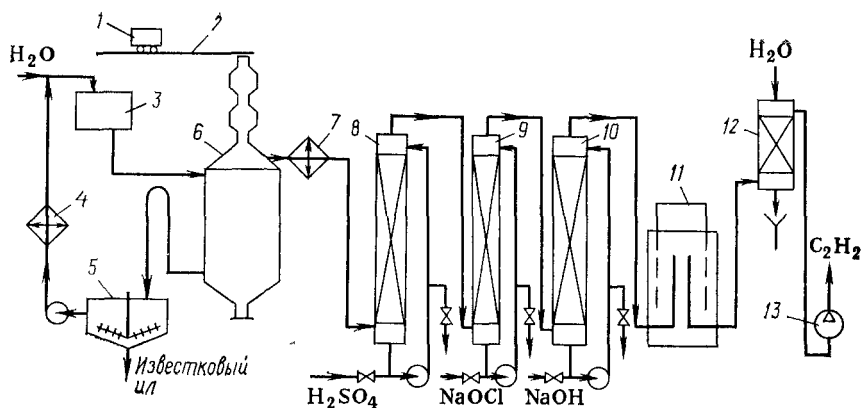


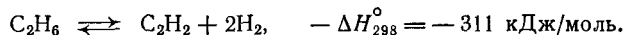
Рис. 23. Технологическая схема получения ацетилена из карбида кальция: 1 — вагонетка; 2 — монорельс; 3 — напорный бак; 4, 7 — холодильники; 5 — отстойник; 6 — ацетиленовый генератор; 8—10 — скрубберы; 11 — газгольдер; 12 — огнепреградитель; 13 — компрессор

Образовавшийся в генераторе ацетилен, имеющий температуру $50\text{--}60^\circ\text{C}$ охлаждается в холодильнике 7, отделяется от конденсата и проходит насадочный скруббер 8, орошаемый раствором серной кислоты. В нем ацетилен освобождается от остатков аммиака, часть которого уже растворилась в воде из генераторов и в конденсате из холодильника 7. Затем газ направляется в скруббер 9, орошаемый водным раствором гипохлорита натрия, и в заключение — в щелочной скруббер 10 для очистки от следов хлора, захваченного в гипохлоритной колонне. Для всех поглотительных растворов осуществляется циркуляция центробежными насосами; часть отработанного раствора периодически выводят из системы и заменяют свежим. Очищенный ацетилен собирается в «моком» газгольдере 11, откуда транспортируется потребителю компрессором 13 (или газодувкой) проходя предохранительный гидравлический затвор или огнепреградитель 12.

При получении ацетилена в генераторах «сухого» типа отпадает надобность в отстойнике 5 и холодильнике 4, но схема очистки остается прежней.

Получение ацетилена из углеводородов

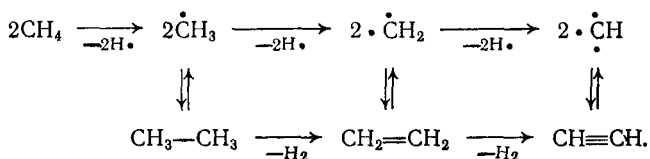
Из метана и других парафинов ацетилен получают путем высокотемпературного пиролиза по следующим обратимым реакциям:



Эти реакции эндотермичны, и их равновесие смещается вправо только при $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ (рис. 24). Однако при практическом осуществлении процесса с целью его ускорения требуется более

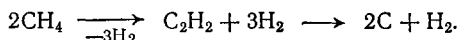
высокая температура: 1500—1600°C для метана и 1200°C для жидких углеводородов.

Подобно пиролизу на олефины, реакции образования ацетилена имеют радикально-цепной механизм, причем цепь превращений метана и этана можно представить примерно так:



В полученном газе кроме низших парафинов и олефинов содержится небольшое количество бензола и ацетиленовых углеводородов — метилацетилена $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$, а также винилацетилена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$, диацетилена $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ и др.

Получение ацетилена данным методом осложняется побочной реакцией его разложения на углерод и водород. Она становится заметной при 1000°C и достигает значительной скорости при 1200—1600°C, т. е. при температуре, требуемой для получения ацетилена. В результате наблюдается система последовательных реакций, при которой образующийся ацетилен разлагается на водород и углерод (сажу):



Как и в других подобных случаях, регулирование выхода промежуточного продукта может быть достигнуто уменьшением степени конверсии исходного углеводорода в результате снижения времени контакта. Найдено, что хороший выход ацетилена при небольшом образовании сажи можно получить при степени конверсии исходного углеводорода 50 % и времени его пребывания в зоне реакции 0,01 с. Во избежание дальнейшего разложения ацетилена необходима быстрая «закалка» реакционных газов (впрыскивание воды), при этом температура резко снижается до такой величины, при которой распада ацетилена не происходит.

Методы пиролиза углеводородов в ацетилен. По способу подвода тепла для проведения высоко-эндотермичной реакции пиролиза углеводородов в ацетилен различают четыре метода.

1. Регенеративный пиролиз в печах с огнеупорной насадкой; ее сперва разогревают топочными газами, а затем через

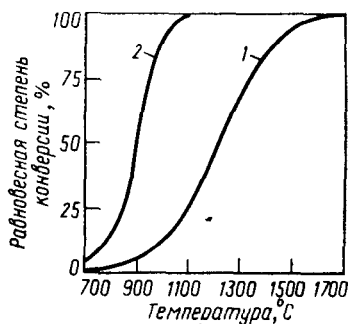


Рис. 24. Температурная зависимость равновесной степени конверсии метана (1) и этана (2) в ацетилен при $\approx 0,1$ МПа

раскаленную насадку пропускают пиролизуемое сырье. Эти периоды чередуются.

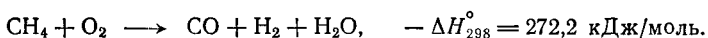
2. Электрокрекинг при помощи вольтовой дуги, когда углеводородное сырье подвергают пиролизу в электродуговых печах при напряжении между электродами 1000 В. Затраты электроэнергии доходят до 13 000 кВт·ч на 1 т ацетилена, что составляет главный недостаток метода.

3. Гомогенный пиролиз, когда сырье вводят в поток горячего топочного газа, полученного сжиганием метана в кислороде и имеющего температуру 2000°C. Этот метод можно комбинировать с другими процессами пиролиза, если в горячие газы первой ступени пиролиза вводить пары жидких углеводородов, для расщепления которых в ацетилен требуется более низкая температура. Возможно и совместное получение ацетилена и этилена.

4. Окислительный пиролиз, при котором экзотермическая реакция горения углеводородов и эндотермический процесс пиролиза совмещены в одном аппарате.

Все эти способы пиролиза углеводородов на ацетилен применяют в промышленности, но наиболее экономичным из них является окислительный пиролиз. Рассмотрим его подробнее.

При недостатке кислорода и высокой температуре сгорание метана происходит в основном по реакции:

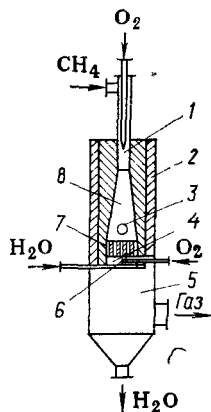


Она протекает очень быстро, и образование ацетилена (как более медленный процесс) начинается лишь в зоне, практически лишенной кислорода. Там же происходит конверсия оксида углерода $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, причем соотношение водорода, оксидов углерода и водяных паров оказывается близким к этому равновесию водяного газа. В практических условиях около 1/3 кислорода расходуется на образование воды, 10—15 % на CO_2 и 50—55 % на CO.

Поскольку процесс протекает в автотермическом режиме, для поддержания температуры $\approx 1500^\circ\text{C}$, необходимой для разложения метана, соотношение начальных объемов CH_4 и O_2 должно составлять 100: (60 ÷ 65), что находится вне пределов взрываемости этих смесей. Опасные концентрации могут возникнуть лишь во время смешения, проводимого при достаточно высокой скорости и турбулентности потока газов. Само горение метана характеризуется некоторым периодом индукции, длительность которого зависит от температуры и давления. Для метанокислородных смесей указанного выше состава при атмосферном давлении и 600°C период индукции составляет ≈ 2 с, что ограничивает время от смешения предварительно подогретых газов до их попадания в горелки, где происходит самовоспламенение смеси. Скорость течения газа в сопле горелки (≈ 100 м/с) должна быть выше скорости распространения пламени, чтобы возникшее пламя не распространялось в обратном

Рис 25. Схема реактора окислительного пиролиза метана в ацетилен:

1 — камера смешения; 2 — корпус; 3 — предохранительная мембрана; 4 — камера горения; 5 — нижняя камера; 6 — форсунка, 7 — горелочная плита; 8 — диффузор



направлении. В то же время при стабильном режиме горения скорость газа не должна быть выше скорости гашения пламени, чтобы оно не отрывалось от горелки. При турбулентном потоке устойчивому горению способствуют подвод дополнительного количества кислорода в зону горения (так называемый стабилизирующий кислород), а также многосопловые устройства со множеством факелов горения, стабилизирующих друг друга.

Схема одного из распространенных реакторов окислительного пиролиза метана изображена на рис. 25. Корпус реактора 2 футерован высокоогнеупорным материалом. Метан и кислород входят в камеру смешения 1, проходят диффузор 8, имеющий предохранительную мембрану 3, и попадают в сопла горелочной плиты 7, под которую вводят стабилизирующий кислород. В камере 4 протекают неполное горение метана, образование ацетилена и сажи. Через форсунки 6 взбрызгивается «закалочная» вода, и продукты пиролиза моментально охлаждаются. Газ пиролиза отводят из нижней камеры 5, где оседает часть образующегося кокса, который потом отводят вместе с водой. При нормальном режиме окислительного пиролиза на горение расходуется 55 % метана, на образование ацетилена 23—25 %, на образование сажи ≈ 4 %; степень конверсии метана достигает 90 %, степень конверсии кислорода превышает 99 %.

Состав газов пиролиза и их разделение. Реакционные газы, полученные при пиролизе, имеют сложный состав и содержат только 7—9 % (об.) C_2H_2 при окислительном и гомогенном пиролизе или 11—14 % (об.) C_2H_2 при электрокрекинге и регенеративном пиролизе. Основными компонентами газов являются H_2 [45—55 % (об.)] и CH_4 [5—25 % (об.)], а при окислительном и гомогенном пиролизе — CO [26—27 % (об.)] и CO_2 [3—4 % (об.)]. Содержание гомологов ацетилена достигает 0,2—0,3 % (об.) при окислительном пиролизе и 1,0—1,5 % (об.) в остальных случаях.

Для выделения и очистки ацетилена используют его свойство лучше, чем другие компоненты реакционных газов, растворяться в некоторых агентах: в метаноле или ацетоне при охлаждении до $-70^\circ C$ и особенно в диметилформамиде и N-метилпирролидоне при комнатной температуре. Обычно газ вначале освобождают от сажи, затем от ароматических соединений и гомологов ацетилена (форабсорбция), после чего поглощают ацетилен. Очистку его ведут путем ступенчатой десорбции.

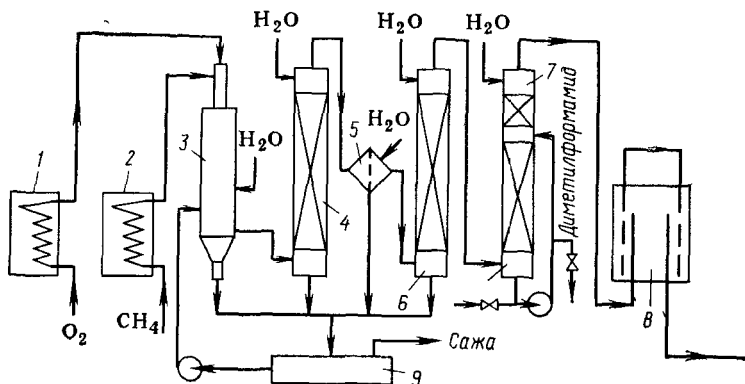
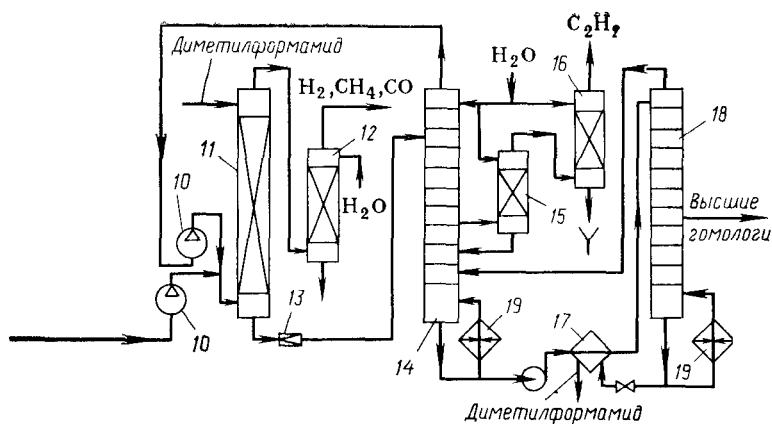


Рис. 26. Технологическая схема получения ацетилена окислительным пиролизом метана: 1, 2 — трубчатые печи; 3 — реактор; 4 — скруббер-сажеуловитель; 5 — электрофильтр; 6 — абсорбер; 7, 12, 15 — скрубберы; 13 — дроссельный вентиль; 14, 18 — десорберы; 16 —

Технологическая схема получения ацетилена окислительным пиролизом метана изображена на рис. 26. Кислород и метан подогреваются до 600—700°C в трубчатых печах 1 и 2, имеющих топki для сжигания природного газа. В реакторе 3 протекают вышерассмотренные процессы, причем газы выходят из него после «закалки» водой при 80°C и проходят для улавливания сажи полый водяной скруббер 4 и мокропленочный электрофильтр 5. Газы охлаждают водой в холодильнике 6 непосредственного смешения, после чего их промывают в форабсорбере 7 небольшим количеством диметилформамида или N-метилпирролидона и направляют в газгольдер 8. Вода, стекающая из гидравлического затвора реактора и из сажеулавливающих аппаратов, содержит 2—3 % сажи, а также малолетучие ароматические соединения. Она поступает в отстойник 9, с верха которого сажу и смолы собирают скребками и направляют на сжигание. Воду из отстойника возвращают в реактор как «закалочный агент», а ее избыток идет на очистку, чем создается замкнутая система водооборота без сбрасывания токсичных сточных вод.

Газ из газгольдера 8 сжимается компрессором 10 до давления ≈ 1 МПа, проходя после каждой ступени холодильники и сепараторы, не показанные на схеме. В абсорбере 11 он промывается диметилформамидом или N-метилпирролидоном, а не поглотившийся газ (H_2 , CH_4 , CO , CO_2) проходит скруббер 12, где при орошении водным конденсатом улавливается унесенный им растворитель. После этого газ можно использовать в качестве синтез-газа или топлива.

Раствор в кубе абсорбера 11 содержит ацетилен и его гомологи, а также значительное количество близкого к ним по растворимости диоксида углерода с примесью других газов. Он проходит дроссельный вентиль 13 и поступает в десорбер 14 первой ступени. За счет снижения давления до $\approx 0,15$ МПа и



лизом метана:

6 — холодильник; 7 — форабсорбер; 8 — газгольдер; 9 — отстойник; 10 — компрессоры; огнепреградитель; 17 — теплообменник; 19 — кипятильники

нагревания куба до 40°C из раствора десорбируются ацетилен и менее растворимые газы. Ацетилен при своем движении вверх вытесняет из раствора диоксид углерода, который вместе с другими газами и частью ацетилена выходит с верха десорбера, предварительно отмываясь от растворителя водным конденсатом. Эти газы возвращают на компримирование. Концентрированный ацетилен выводят из средней части десорбера 14, промывают в скруббере 15 водой и через огнепреградитель 16 выводят с установки.

Кубовую жидкость десорбера 14, содержащую некоторое количество ацетилена и его гомологов, направляют в десорбер 18 второй ступени, подогревая предварительно в теплообменнике 17. За счет нагревания куба до 100°C из раствора отгоняются все газы, причем из средней части колонны уходят гомологи ацетилена, направляемые затем на сжигание, а с верха — ацетилен с примесью его гомологов, возвращаемый в десорбер первой ступени. В растворителе постепенно накапливаются вода и полимеры, от которых его освобождают на установке регенерации, не изображенной на схеме.

Полученный на установке концентрированный ацетилен содержит 99,0—99,5 % основного вещества с примесью метилацетилена, пропандиена и диоксида углерода (по 0,1—0,3 %).

Сравнение методов получения ацетилена. Основными недостатками карбидного метода получения ацетилена являются большой расход электроэнергии на получение карбида кальция, многостадийность превращения сырья ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$) и значительные капиталовложения в производство. Достоинство метода состоит в получении концентрированного ацетилена, очистка которого от небольшого количества примесей не встречает затруднений. Кроме того, получение карбидного ацетилена базируется на менее дефицитном каменном угле.

При получении ацетилена пиролизом углеводородов процесс протекает в одну стадию, требует меньших капиталовложений и затрат энергии (кроме электрокрекинга). Однако ацетилен получается разбавленным, и необходима довольно сложная система его выделения и очистки.

Имеется много противоречивых оценок экономической эффективности этих методов, на которые в перспективе может существенно повлиять проблема дефицита нефти и природного газа. В настоящее время более половины мирового производства ацетилена приходится на карбидный метод.

ОКСИД УГЛЕРОДА И СИНТЕЗ-ГАЗ

В органическом синтезе применяют как чистый оксид углерода, так и его смеси с водородом (синтез-газ) в объемном отношении от 1:1 до 2—2,3:1. Оксид углерода CO представляет собой бесцветный трудно сжижаемый газ (т. конд. при атмосферном давлении —192°C; критическое давление 3,43 МПа, критическая температура —130°C). С воздухом образует взрывоопасные смеси в пределах концентраций 12,5—74 % (об.). Оксид углерода является весьма токсичным веществом, его предельно допустимая концентрация (ПДК) в производственных помещениях составляет 20 мг/м³. Обычные противогазы его не адсорбируют, поэтому применяют противогазы изолирующего типа или имеющие специальный голкалитовый патрон, в котором находятся оксиды марганца, катализирующие окисление CO и CO₂. Оксид углерода слабо сорбируется не только твердыми телами, но и жидкостями, в которых он мало растворим. Однако некоторые соли образуют с ним комплексы, что используют для сорбции оксида углерода водно-аммиачными растворами солей одновалентной меди.

Водород — второй компонент синтез-газа — наиболее трудно сжижаемый газ (т. конд. при атмосферном давлении —252,8°C). Образует с воздухом взрывоопасные смеси в пределах 4,0—75 % (об.) H₂. Наряду с высокой взрывоопасностью оксида углерода это предъявляет повышенные требования к технике безопасности при производстве синтез-газа, а также в цехах, где он служит сырьем для органического синтеза.

Для производства синтез-газа вначале использовали уголь. Затем преобладающее значение получила конверсия углеводородов, которую осуществляют в двух вариантах: каталитическом и высокотемпературном. Сырьем для нее может служить метан или природный газ, а также жидкие фракции нефти. {

Каталитическая конверсия углеводородов

Основная реакция, лежащая в основе этого метода, состоит в конверсии углеводородов водяным паром на катализаторе Ni на Al₂O₃:

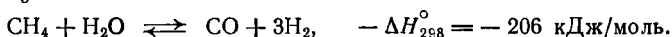
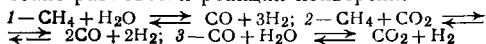
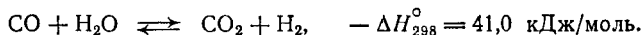


Рис. 27. Температурная зависимость констант равновесия реакций конверсии:



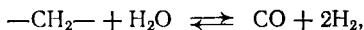
Реакция сильно эндотермична, и ее равновесие смещается вправо лишь при повышении температуры (рис. 27, кривая 1). Чтобы увеличить степень конверсии метана, процесс ведут при 800—900 °С в избытке водяного пара. При атмосферном давлении этот избыток невелик (2 : 1), но повышение давления неблагоприятно влияет на состояние равновесия, и в этом случае приходится работать с избытком соотношением пара к метану, равным $\approx 4 : 1$.

Кроме конверсии метана протекает также конверсия оксида углерода:



Эта реакция экзотермична, и ее равновесие при повышении температуры смещается влево (рис. 27, кривая 3), причем избыток водяного пара вызывает повышенное образование диоксида углерода. Конверсия оксида углерода протекает быстро, и состав конвертированного газа определяется ее равновесием.†

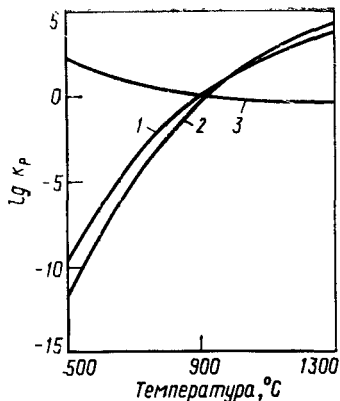
При конверсии метана водяным паром получается газ с большим соотношением $\text{H}_2 : \text{CO}$ (как минимум 3 : 1), в то время как для органического синтеза требуется синтез-газ с соотношением $\text{H}_2 : \text{CO}$ от 1 : 1 до $(2,0 \div 2,3) : 1$. Этого соотношения можно добиться, во-первых, подвергая конверсии жидкие углеводороды и, во-вторых, добавляя при конверсии к водяному пару диоксид углерода, который также конвертирует углеводороды:



Последняя реакция эндотермична, и ее равновесие смещается вправо при достаточно высокой температуре (рис. 27, кривая 2). Она протекает медленнее, чем конверсия водяным паром.

† Ввиду высокой эндотермичности конверсию углеводородов проводят в трубчатых печах (рис. 28, а). Исходное сырье подают в трубы, заполненные гетерогенным катализатором и обогреваемые топочным газом, причем температура осуществляется главным образом за счет излучения (радиантные печи). Недостатки этой системы — большая потребность в жаростойких трубах и малое полезное использование объема печи, в которой катализатор занимает очень небольшую часть.

По этим причинам была разработана другая система, в которой эндотермические реакции конверсии совмещены с экзотермическим процессом сгорания части углеводорода при подаче



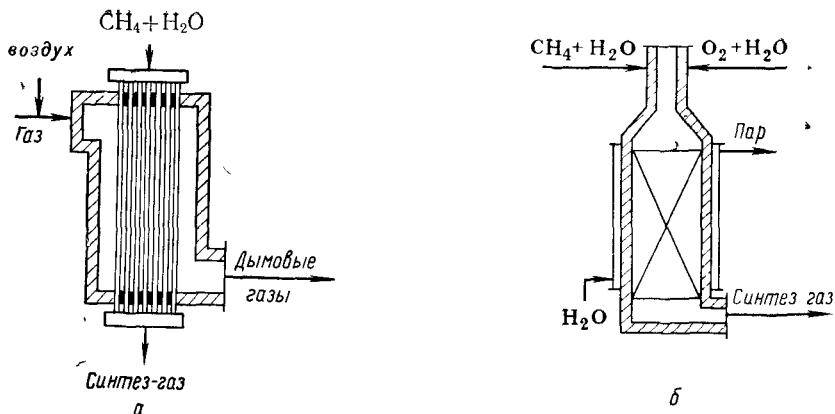


Рис. 28. Реакторы для каталитической конверсии углеводородов:
 а — трубчатая печь; б — шахтная печь окислительной конверсии

в конвертор кислорода, благодаря чему суммарный процесс становится немного экзотермическим. Расчеты показывают, что для этой цели на конверсию надо подавать смесь CH_4 и O_2 в отношении 1,0 : 0,55, находящуюся вне пределов взрываемости, которые тем более не достигаются из-за разбавления смеси водяным паром. Объемное отношение последнего к метану в этом случае можно брать более низким, чем в отсутствии кислорода, а именно от 1 : 1 до $(2,5 \div 3,0) : 1$ в зависимости от применяемого давления. Этот процесс окислительной, или автотермической конверсии получил большое распространение. Он не требует подвода тепла извне и осуществляется в шахтных печах со сплошным слоем катализатора (рис. 28, б).

Корпус конвертора футерован огнеупорным кирпичом и имеет охлаждающую водяную рубашку, в которой генерируется пар. В верхней части конвертора имеется смеситель, куда подают смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Смеситель должен обеспечить гомогенизацию смеси в условиях, исключающих взрыв или воспламенение. Сгорание метана протекает примерно в 10 раз быстрее конверсии, поэтому в верхних слоях катализатора температура быстро повышается до максимума ($1100\text{—}1200^\circ\text{C}$) и затем падает (до $800\text{—}900^\circ\text{C}$) на выходе из печи. По сравнению с конверсией в трубчатых печах при этом методе устраняется потребность в жаростойких трубах, конструкция реактора становится очень простой и большая часть его объема полезно используется для размещения катализатора. При окислительной конверсии в получаемом газе несколько возрастает количество CO .

Технология процесса. Процесс состоит из нескольких стадий: подготовки сырья, конверсии, утилизации тепла, очистки газа от CO_2 . При подготовке сырья следует иметь в виду, что никелевый катализатор чувствителен к отравлению органическими соединениями серы, содержание которых в углеводороде ограни-

чивают величиной 1 мг S в 1 м³. Сырье, не удовлетворяющее этим условиям, нужно очищать, для чего его подвергают каталитическому гидрообессериванию с последующим удалением образовавшегося сероводорода. Стадия подготовки сырья включает также компримирование газа (если это необходимо), смешение его с водяным паром и предварительное нагревание смеси.

В течение долгого времени установки каталитической конверсии работали при давлении, близком к атмосферному, и такие установки сохранились до сих пор. В последнее время переходят на работу при высоком давлении, а именно 2—3 МПа. Несмотря на нежелательное смещение равновесия это дает ряд важных преимуществ. Во-первых, из-за повышения скорости реакций под давлением процесс значительно интенсифицируется, уменьшаются габариты аппаратов и трубопроводов, появляются условия для создания агрегатов большой единичной мощности. Во-вторых, снижаются энергетические затраты и лучше утилизируется тепло горячих газов. Дело в том, что синтез из CO и H₂ обычно проводят под давлением, и, так как объем конвертированного газа больше, чем объем исходных веществ, то экономически выгоднее компримировать природный газ, в то время как кислород обычно уже находится под давлением. Системы утилизации тепла также становятся более компактными и эффективными, причем возможны использование тепла, выделяющегося при конденсации избыточного водяного пара из конвертированного газа, генерирование пара высокого давления и его использование для привода турбокомпрессоров при сжатии газа. Дальнейшая тенденция состоит в создании энерготехнологических схем.

Принципиальная схема окислительной конверсии метана (или природного газа) при высоком давлении приведена на рис. 29. Исходный метан, очищенный, если это необходимо, от сернистых примесей, сжимают турбокомпрессором 1 до 2—3 МПа и смешивают с необходимым количеством водяного пара и CO₂. Смесь подогревают в теплообменнике 2 до 400 °С частично охлажденным конвертированным газом и подают в смеситель конвертора 6, куда поступает предварительно приготовленная смесь кислорода с равным объемом водяного пара. Конвертор охлаждается кипящим в рубашке конденсатом; при этом генерируется пар давлением 2—3 МПа, который отделяют в паросборнике 5. Тепло горячего конвертированного газа, выходящего из конвертора при 800—900 °С, используют в котле-утилизаторе 4 для получения пара высокого давления, направляемого затем в линию пара соответствующего давления или используемого для привода турбокомпрессора. Тепло частично охлажденного газа утилизируют для предварительного подогревания смеси в теплообменнике 2 и в теплообменнике 3 для нагревания водного конденсата, питающего котел-утилизатор. Окончательное охлаждение газа осуществляют в скруббере 7 водой, циркулирующей через холодильник 8.

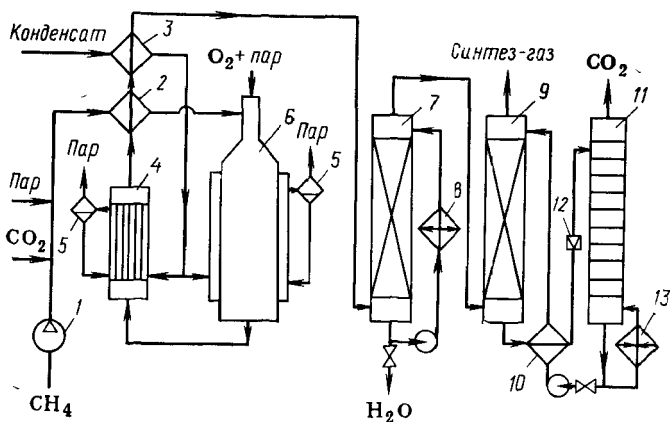
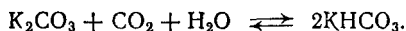
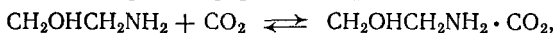


Рис. 29. Технологическая схема окислительной конверсии природного газа при высоком давлении:

1 — турбокомпрессор, 2, 3, 10 — теплообменники; 4 — котел-утилизатор; 5 — паросборники; 6 — конвертор; 7 — скруббер; 8 — холодильник; 9 — абсорбер; 11 — десорбер, 12 — дроссельный вентиль; 13 — кипятильник

Полученный на этой стадии синтез-газ в зависимости от требований к соотношению CO и H_2 содержит 15—45 % (об.) CO , 40—75 % (об.) H_2 , 8—15 % (об.) CO_2 , 0,5 % (об.) CH_4 и по 0,5—1 % (об.) N_2 и Ar . Этот газ очищают от CO_2 , для чего применяют абсорбцию водой под давлением, хемосорбцию водным раствором моноэтаноламина или карбоната калия. При нагревании и снижении давления происходят обратные превращения и выделяется CO_2 , а раствор регенерируется:



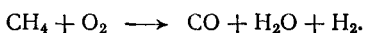
Конвертированный газ поступает в абсорбер 9, где поглощается диоксид углерода, а очищенный газ направляют затем потребителю. Насыщенный абсорбент подогревается в теплообменнике 10 горячим регенерированным раствором и поступает в десорбер 11, с низа которого абсорбент направляют через теплообменник 10 вновь на поглощение CO_2 в абсорбер 9. Диоксид углерода с верха десорбера 11 компримируют до соответствующего давления и возвращают на конверсию, смешивая перед теплообменником 2 с природным газом и водяным паром.

На получение 1 м³ очищенного синтез-газа расходуется 0,35—0,40 м³ природного газа, 0,2 м³ технического кислорода и в зависимости от применяемого давления и добавки CO_2 от 0,2 до 0,8 кг водяного пара.

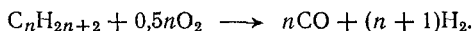
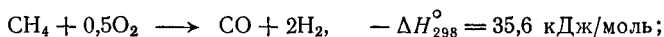
Термическая газификация топлив

Высокотемпературная конверсия углеводородов отличается высокой температурой (1350—1450 °C) и отсутствием катализаторов. Процесс состоит в неполном термическом окислении метана

или жидких фракций нефти, причем главной первичной реакцией в случае CH_4 является окисление его в смесь CO , H_2O и H_2 :



В небольшом количестве образуются также CO_2 и за счет реакций пиролиза углеводороды C_3 и C_2 , в том числе ацетилен. В заключительной стадии процесса водяной пар конвертирует оставшиеся углеводороды до CO и H_2 , причем устанавливается равновесие между оксидами углерода, которое при высокой температуре сильно смещено в пользу CO . Видимо, при разложении ацетилена выделяется углерод (сажа), также способный к конверсии водяным паром ($\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$). Выход сажи особенно значителен при высокотемпературной конверсии жидких углеводородов, и для его снижения в этом случае добавляют к исходному сырью водяной пар. Таким образом, этот процесс во многом аналогичен окислительному пиролизу углеводородов на ацетилен, отличаясь от него лишь относительно большим временем пребывания смеси при высокой температуре (≈ 1 с вместо 0,001—0,01 с). Суммарные уравнения реакций при высокотемпературной конверсии метана и жидких углеводородов таковы:



Следовательно, соотношение H_2 и CO в зависимости от исходного сырья может меняться от 2:1 до 1:1. Кроме того, в газе находятся 2—3 % (об.) CO_2 , 0,3—0,5 % (об.) CH_4 и до 1 % (об.) N_2 и Ar .

Высокотемпературную конверсию углеводородов проводят при давлении от 2—3 до 10—14 МПа. Конвертор для этого процесса подобен изображенному на рис. 28, б, за исключением того, что в нем нет ни катализатора, ни свода, на который его укладывают; это — пустотелый аппарат, рассчитанный на высокое давление. Конвертор имеет внутреннюю изоляцию и водяную рубашку, предохраняющую корпус от действия высоких температур, а также смеситель углеводорода и кислорода, обеспечивающий быструю гомогенизацию смеси во взрывобезопасных условиях. Достоинствами процесса являются его высокая интенсивность, простота конструкции конвертора, отсутствие катализатора и нетребовательность к качеству исходного сырья. Это обуславливает все более широкое распространение высокотемпературной конверсии особенно для жидких углеводородов (вплоть до мазута и сырой нефти), которую оформляют в виде энерготехнологических схем с агрегатами большой единичной мощности.

Упрощенная схема высокотемпературной конверсии мазута представлена на рис. 30. Мазут под давлением 2—3 МПа подогревается до 500—800 °С в блоке 1 рекуперации тепла горячих газов конверсии. Этот блок состоит из теплообменников и котла-

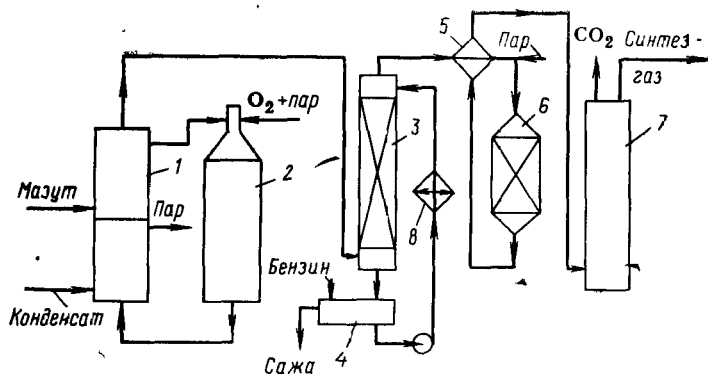


Рис. 30. Технологическая схема высокотемпературной конверсии мазута: 1 — блок рекуперации тепла, 2 — конвертор, 3 — скруббер-сажеуловитель; 4 — отстойник; 5 — теплообменник; 6 — конвертор оксида углерода; 7 — блок очистки от CO_2 ; 8 — холодильник

утилизатора, причем он может быть аналогичен изображенному на рис. 29. Некоторое отличие состоит в более высокой температуре конвертированных газов и наличия в них сажи. Поэтому котел-утилизатор выполняют в едином агрегате с конвертором, а во избежание отложений сажи большей частью применяют котлы газотрубного типа. В них генерируется пар давлением до 14 МПа; его используют в энерготехнологических системах.

Подогретый мазут вводят через форсунки в смеситель конвертора 2, куда подают смесь кислорода с водяным паром. В рубашке конвертора, необходимой для охлаждения его корпуса, генерируется пар того же давления, при котором проводится конверсия. Горячие газы конверсии поступают в блок 1 рекуперации тепла. Затем из газов выделяют сажу, для чего большей частью промывают их циркулирующей водой в скруббере 3. Вода с сажей стекает в отстойник 4 куда добавляют легкую нефтяную фракцию, способную к коагуляции и извлечению сажи из водного слоя. Углеводородную суспензию сажи используют по-разному: отфильтровывают и сжигают, возвращая нефтяную фракцию на извлечение сажи, а в других случаях направляют в виде суспензии в мазуте на конверсию. Загрязненную воду из отстойника 4 возвращают на улавливание сажи в скруббер 3.

После отделения сажи газ направляют на очистку от H_2S и CO_2 , осуществляемую ранее описанными способами. Нередко требуется, однако, изменить соотношение $\text{H}_2 : \text{CO}$ в газе в пользу водорода. Для этого служит блок конверсии оксида углерода: газ подогревают в теплообменнике 5 до 400°C , добавляют соответствующее количество пара высокого давления и направляют смесь в конвертор 6, где на сплошном слое катализатора (оксиды железа, хрома и магния) происходит частичная конверсия оксида углерода ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Полученный синтез-

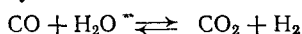
газ с требуемым соотношением $H_2 : CO$ отдает тепло поступающему на конверсию газу в теплообменнике 5, очищается от CO_2 в блоке 7 и направляется потребителю.

На получение 1000 м^3 смеси $CO + H_2$ расходуются 250 кг мазута (или 380 м^3 природного газа), $250\text{—}270 \text{ м}^3$ кислорода и 60 кг водяного пара. При этом в котле-утилизаторе вырабатывается $850\text{—}900 \text{ кг}$ пара высокого давления.

Получение синтез-газа газификацией угля. Газификация угля была первым способом получения синтез-газа, вытесненным затем методом его производства из углеводородов. В перспективе, в связи с растущим дефицитом и удорожанием нефти и природного газа, этот процесс вновь должен занять важное место, являясь наиболее целесообразным методом переработки угля в химические продукты. Получение синтез-газа из угля основано на взаимодействии с ним водяного пара по обратимой эндотермической реакции:



Ее равновесие смещается вправо при $1000\text{—}1100^\circ\text{C}$, когда достаточно высокой является и скорость реакции. При подаче только пара уголь постепенно охлаждается, поэтому раньше процесс проводили с чередованием стадий воздушного и парового дутья. Позже стали применять непрерывный способ с парокислородным дутьем, когда в газогенераторе одновременно протекает экзотермическая реакция сгорания угля, обеспечивающая нужный тепловой баланс процесса. Кроме того, происходит конверсия оксида углерода водяным паром, причем состав газа близок к равновесному:



Первоначально газификацию угля проводили при давлении, близком к атмосферному, что не обеспечивало высокой производительности установок. Позже по тем же причинам, как и при конверсии углеводородов, перешли к газификации при давлении $2\text{—}3 \text{ МПа}$. В разрабатываемых сейчас газогенераторах новых поколений наиболее обещающими являются две конструкции. В первой из них (рис. 31, а) работают со сплошным слоем кускового угля, перемещающегося сверху вниз по мере выгорания его нижних слоев. При этом уголь и газ движутся противотоком, обеспечивая

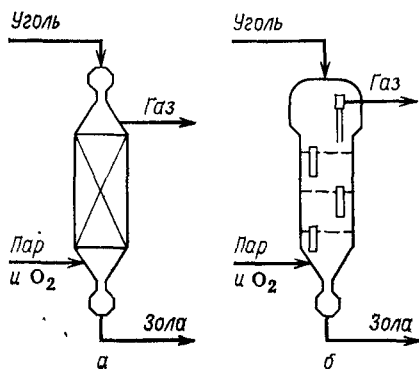


Рис. 31. Газогенераторы для парокислородной конверсии угля со сплошным слоем кускового угля (а) и секционированный с псевдоожиженным слоем угля (б)

наилучшее распределение разных стадий процесса по высоте генератора и рациональное использование тепла. Газ в нижней части вначале подогревается раскаленными остатками газификации, выше, ввиду более быстрой реакции с кислородом, располагается зона горения и еще выше — зоны газификации, коксования и подсушки угля. Во второй системе (рис. 31, б) применяют мелкоизмельченный уголь, находящийся в токе газов в псевдооживленном состоянии. Для создания противотока газа и угля газогенератор разделен на несколько секций, в которых происходят соответствующие стадии. Все генераторы футерованы огнеупорным кирпичом и имеют водяную рубашку.

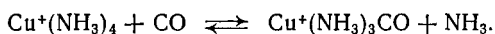
Синтез-газ выходит из генераторов при 700—800 °С, проходит системы утилизации тепла, очистки от смол, сернистых соединений и CO₂; после этого его направляют потребителю.

Недостатками газификации угля по сравнению с конверсией углеводородов являются большие капитальные вложения на стадиях измельчения и транспортирования угля и более сложная система очистки газа. В настоящее время разрабатываются агрегаты большой мощности с комплексной энерготехнологической системой переработки продуктов и утилизации тепла. В результате экономичность производства синтез-газа из угля повысилась и, видимо, способ этот станет конкурентоспособным с его получением из углеводородов к концу 90-х годов.

Получение концентрированного оксида углерода. Кроме синтез-газа для получения ряда продуктов требуется концентрированный оксид углерода, не содержащий водорода. Раньше его получали из кокса и диоксида углерода примерно в тех же условиях, как и синтез-газ: $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$.

В настоящее время наиболее экономичным считается метод разделения синтез-газа, когда одновременно выделяется водород. Различия в физических свойствах CO и H₂ столь велики, что для их разделения достаточно низкотемпературная конденсация под давлением, при которой используют холод полученных фракций, а недостающее количество холода поставляется за счет испарения жидкого азота. В оксид углерода переходят примеси из синтез-газа, и он содержит по 3—5 % (об.) CH₄ и N₂ + Ar.

Другой метод состоит в извлечении остаточного оксида углерода при производстве водорода из синтез-газа: $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$. После очистки от CO₂ в газе остается 2—4 % (об.) CO, являющегося катализаторным ядом в процессах гидрирования. Газ очищают от CO абсорбцией водными растворами аммиачных комплексов солей одновалентной меди:



При снижении давления и повышении температуры выделяется оксид углерода с концентрацией до 99,0—99,9 %. В последнее время этот способ очистки от CO вытесняется более экономичным гидрированием CO в CH₄.

ПРОЦЕССЫ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

Галогенированием в широком смысле слова называют все процессы, в результате которых в органические соединения вводятся атомы галогена. В зависимости от вида галогена различают реакции фторирования, хлорирования, бромирования и иодирования.

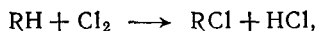
Галогенирование — один из важнейших процессов органического синтеза. Этим путем в крупных масштабах получают: 1) хлорорганические промежуточные продукты (1,2-дихлорэтан, хлоргидрины, алкилхлориды), когда введение в молекулу достаточно подвижного атома хлора позволяет при дальнейших превращениях хлорпроизводных получить ряд ценных веществ; 2) хлор- и фторорганические мономеры (винилхлорид, винилиденхлорид, тетрафторэтилен); 3) хлорорганические растворители (дихлорметан, тетрахлорметан, три- и тетрахлорэтилены); 4) хлор- и броморганические пестициды (гексахлорциклогексан, хлорпроизводные кислот и фенолов). Кроме того, галогенопроизводные используют как холодильные агенты (хлорфторпроизводные, так называемые фреоны), в медицине (хлораль, хлорэтан), в качестве пластификаторов, смазочных масел и т. д.

Масштабы производства галогенорганических продуктов очень значительны. Так, в США производят около 6,5 млн. т 1,2-дихлорэтана, свыше 3 млн. т винилхлорида и по 200—400 тыс. т тетрахлорметана, три- и тетрахлорэтилена, 1,1,1-трихлорэтана (метилхлороформа), дихлорметана (метиленхлорида). Значительно меньше производится ароматических хлорпроизводных, фтор- и особенно броморганических соединений.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

Галогенопроизводные получают тремя основными путями: замещением, присоединением и расщеплением.

Заместительное (субститутивное) галогенирование состоит в замещении на атомы галогена других атомов или групп. Из них наибольшее значение имеет замещение атомов водорода

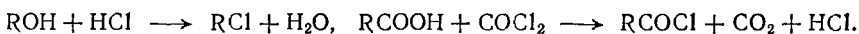


которое может происходить при насыщенных и ненасыщенных атомах углерода или в ароматическом ядре. Способность к замещению сохраняется у различных производных углеводородов.

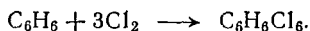
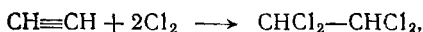
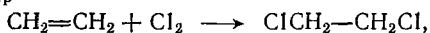
Замещение одного атома галогена на другой имеет значение для получения фтор-, бром- и иодпроизводных из более доступных хлорорганических соединений:



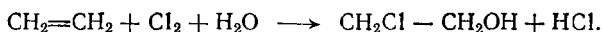
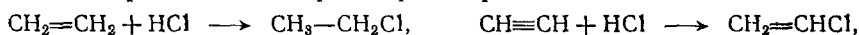
Замещение OH -группы на атом галогена применяют для получения некоторых галогенопроизводных, а также хлорангидридов кислот:



Присоединительное (аддитивное) галогенирование — присоединение галогенирующих агентов к ненасыщенным соединениям имеет столь же большое практическое значение, как замещение. Свободные галогены способны присоединяться по связям $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$:

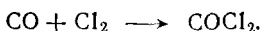


Галогеноводороды присоединяются по двойной и тройной связям (гидрогалогенирование), а олефины вступают также в реакцию хлоргидрирования:

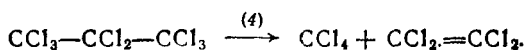
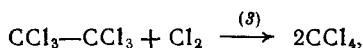
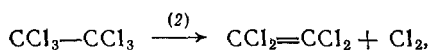
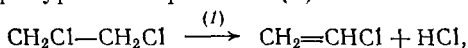


Способность к перечисленным реакциям аддитивного галогенирования сохраняется у многих производных ненасыщенных углеводородов.

Особый случай аддитивного хлорирования представляет присоединение хлора по атомам, находящимся в низшем валентном состоянии, например синтез фосгена из оксида углерода и хлора:



Реакции расщепления хлорпроизводных приобретают все более важное значение. Из них наиболее легко происходит дегидрохлорирование (1), обратное присоединению HCl . Из-за предпочтительности протекания этой реакции другие процессы расщепления наблюдаются только при высокой температуре у перхлорпроизводных. Это — дехлорирование (2), обратное присоединению Cl_2 , и расщепление по углерод-углеродным связям, которое может происходить под действием хлора — хлоролиз (3), или хлоринолиз, или при повышенной температуре — пиролиз (4):



Термодинамика реакций галогенирования. Реакции галогенирования сильно различаются энергетическими характеристиками, что предопределяет их существенные особенности. Ниже сопоставлены тепловые эффекты реакций с участием фтора, хлора, брома и йода для идеального газообразного состояния веществ:

| $\text{RCH}_3 \xrightarrow[-\text{HX}]{+\text{X}_2} \text{RCH}_2\text{X}$ | $-\Delta H_{298}^{\circ}$ кДж/моль | $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{X}_2} \text{XCH}_2-\text{CH}_2\text{X}$ | $-\Delta H_{298}^{\circ}$ кДж/моль |
|---|---------------------------------------|--|---------------------------------------|
| X=F | 460 | X=F | 540 |
| X=Cl | 105 | X=Cl | 184 |
| X=Br | 34 | X=Br | 92 |
| X=I | -50 | X=I | 17 |

Как видно из приведенных данных, тепловой эффект уменьшается в ряду $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$, причем особое место занимают реакции фторирования и иодирования. Первые сопровождаются очень большим выделением тепла, превышающим энергию разрыва связей C—C и C—H. Если не принять особых мер, это приведет к глубокому разложению органического вещества. Вследствие этого фторирование по технологии значительно отличается от хлорирования и рассмотрено в отдельном разделе главы. С другой стороны, иодирование протекает с очень небольшим или даже отрицательным тепловым эффектом и, в отличие от реакций с фтором, хлором и бромом, является обратимым. Это наряду с низкой активностью йода как реагента заставляет получать иодопроизводные другими путями. Впрочем, они производятся в малых масштабах и не принадлежат к продуктам основного органического и нефтехимического синтеза.

Тепловые эффекты некоторых реакций с участием галогеноводородов при идеальном газообразном состоянии веществ таковы:

| Реакция | $-\Delta H_{298}^{\circ}$ кДж/моль | Реакция | $-\Delta H_{298}^{\circ}$ кДж/моль |
|---|---------------------------------------|--|---------------------------------------|
| $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HF} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ | 42 | $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HI} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ | 78 |
| $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ | 71 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow[+\text{H}_2\text{O}]{+\text{HCl}} \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ | 21 |
| $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ | 78 | | |

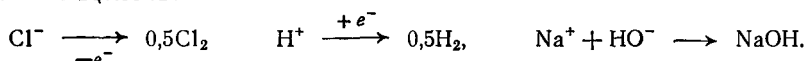
Все эти реакции экзотермичны, причем для галогеноводородов различие в ΔH меньше, чем для свободных галогенов. Важно, что все реакции с участием галогеноводородов обратимы, но характеристика их равновесия дана ниже.

Галогенирующие агенты. Наибольшее значение в качестве галогенирующих агентов имеют свободные галогены и безводные галогеноводороды. Их температуры кипения при атмосферном давлении приведены ниже (в °C):

| | | | |
|---------------|--------|-----|-------|
| F_2 | -188,0 | HF | 19,4 |
| Cl_2 | -34,6 | HCl | -83,7 |
| Br_2 | 58,8 | HBr | -67,0 |

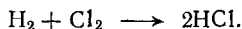
Все они растворимы в органических жидкостях ($\text{Br}_2 > \text{Cl}_2 > \text{F}_2$ и $\text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$), что весьма важно для проведения жидкофазных процессов галогенирования. Имеют резкий запах, раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, а свободные галогены обладают, кроме того, удушающим действием. Особенно опасны фтор и фторид водорода, способные разъедать кожные покровы и костную ткань.

Хлор получают электролизом водных растворов NaCl (рассолы), когда одновременно образуются водород и электролитическая щелочь:

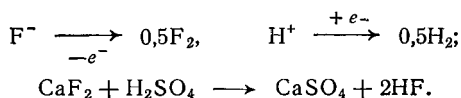


Получаемый при этом хлор-газ имеет концентрацию $\approx 92\%$ Cl_2 и содержит примеси N_2 , O_2 и CO_2 . Их можно отделить путем сжигания хлора, испарение которого дает чистый продукт, часто более предпочтительный для процессов хлорирования.

Хлорид водорода получают высокотемпературным синтезом из водорода и хлора



Фтор производят электролизом расплава гидрофторида калия KHF_2 , а безводный фторид водорода — действием серной кислоты на плавиковый шпат:



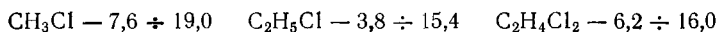
Все галогенирующие агенты агрессивны по отношению к материалу аппаратуры, причем их корродирующее действие особенно возрастает в присутствии даже следов влаги. Поэтому в процессах фторирования для изготовления аппаратуры применяют медь или никель, а при хлорировании и бромировании защищают стальной корпус эмалями, свинцом или керамическими материалами, используют также специальные сорта сталей, графит, стекло и для изготовления труб — свинец. Для снижения коррозии как галогенирующие, так и органические реагенты нужно подвергать осушке.

Техника безопасности в процессах галогенирования. Кроме общих вопросов, связанных с токсичностью и взрывоопасностью исходных веществ (углеводороды, оксид углерода), при галогенировании возникает и ряд специфических условий техники безопасности.

Во-первых, не только галогенирующие агенты, но и получаемые галогенопроизводные часто обладают повышенной токсичностью. Они влияют на центральную нервную систему, оказывают угнетающее или наркотическое действие (хлороформ, хлораль), раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей (бензилхлорид, хлорацетон), а фосген оказывает удушающее действие. Вследствие этого при галогенировании предъяв-

ляются повышенные требования к герметичности оборудования и вентиляции цехов. На рабочих местах необходимы средства оказания первой помощи и противогазы.

Во-вторых, свободные галогены подобно кислороду и воздуху могут давать с углеводородами и оксидом углерода взрывоопасные смеси. Процесс их горения в атмосфере галогенов очень экзотермичен и при определенных концентрациях переходит во взрыв. Нижний и верхний пределы взрываемости для смесей низших парафинов и олефинов с хлором лежат в интервале от 5 до 60 % (об.) углеводорода. Это предопределяет необходимость принятия специальных мер безопасности при смешении углеводородов с галогенами, особенно при высокотемпературных газофазных реакциях. Однако взрывоопасность этих производств еще более усиливается тем, что многие галогенопроизводные дают взрывоопасные смеси с воздухом. Так, пределы взрываемости в смесях с воздухом составляют (% об.):



При увеличении числа атомов галогена в молекуле взрывоопасность соединения снижается, а тетрахлорид метана даже применяют для тушения пожаров.

РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ

Все процессы галогенирования по их механизму делят на две группы: радикально-цепные и ионно-каталитические. К первым принадлежат реакции замещения атомов водорода в парафинах, олефинах и ароматических углеводородах, а также присоединение галогенов по $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$ связям.

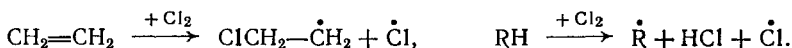
Химия и теоретические основы процесса

Механизм и кинетика реакций. Эти процессы относятся к неразветвленным цепным реакциям, идущим через промежуточное образование атомов хлора и свободных радикалов.

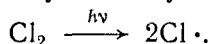
Зарождение цепи. При термическом хлорировании в газовой фазе оно достигается расщеплением молекулы хлора под влиянием высокой температуры с участием стенки или насадки, которые за счет хемосорбции облегчают разрыв связи $\text{Cl}-\text{Cl}$:



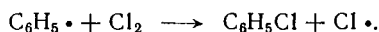
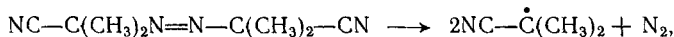
Иногда термическое хлорирование происходит при умеренных температурах (100—200°C), недостаточных для разрыва связи $\text{Cl}-\text{Cl}$. Видимо, имеет место так называемое индуцированное хлорирование, когда радикалы образуются при взаимодействии хлора с органическим веществом:



При фотохимическом хлорировании расщепление молекулы хлора достигается за счет поглощения кванта энергии, например при облучении ультрафиолетовым светом:



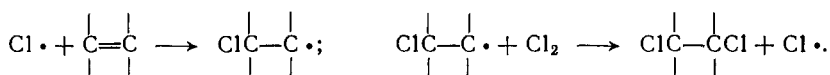
Наконец, при химическом инициировании добавляют инициаторы, т. е. вещества, способные разлагаться на свободные радикалы при умеренных температурах, чаще всего пероксид бензоила и 2,2-азо-бис-(изобутиронитрил) (порофор). Образовавшиеся свободные радикалы, взаимодействуя с молекулой хлора, быстро дают атомы хлора:



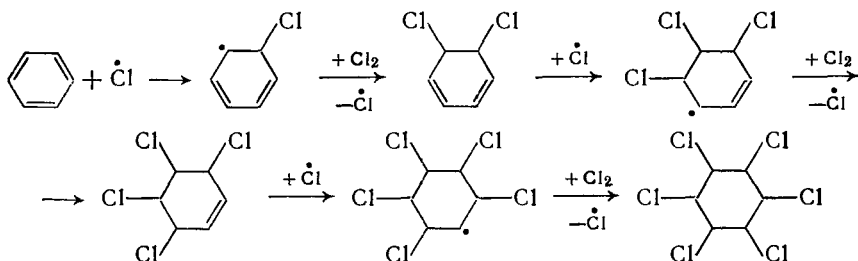
Продолжение цепи протекает с помощью атомов хлора, образовавшихся при зарождении цепи. При замещении звено цепи состоит из двух повторяющихся элементарных реакций:



Присоединение к олефинам протекает так:

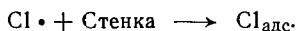


Более сложно присоединение по связи $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$:



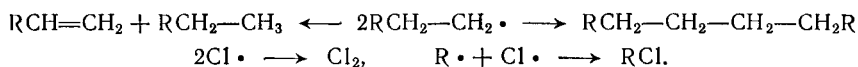
Длина цепи, т. е. число в ней звеньев, при хлорировании особо чистых веществ может достигать десятков тысяч. Когда применяют технические вещества, цепь состоит обычно из нескольких сотен звеньев.

Обрыв цепи. При хлорировании в газовой фазе часто происходит линейный обрыв цепи на стенке или насадке:



Отмечены и случаи квадратичного обрыва цепи, которые особенно характерны для жидкофазных процессов. Такой обрыв протекает на углеводородных радикалах (хлорирование углеводородов), на атомах хлора (хлорирование хлорпроизводных)

или в некоторых случаях перекрестным путем:



Наконец, обрыв цепи может происходить на разных ингибиторах (фенолы, соединения серы, а также кислород).

В зависимости от способа зарождения и обрыва цепи наблюдались разные кинетические уравнения реакций хлорирования. При линейном зарождении и обрыве цепи в газовой фазе отмечался первый порядок по обоим реагентам:

$$r = k p_{\text{RH}} p_{\text{Cl}_2}.$$

При жидкофазном хлорировании наблюдались преимущественно три вида кинетических уравнений:

$$r = k [\text{I}]^{0.5} p_{\text{Cl}_2}; \quad r = k [\text{I}]^{0.5} p_{\text{Cl}_2}^{0.5} C_{\text{RH}}^{0.5}; \quad r = k [\text{I}]^{0.5} C_{\text{RH}}.$$

где $[\text{I}]$ — концентрация инициатора или интенсивность облучения при полном его поглощении реакционной массой.

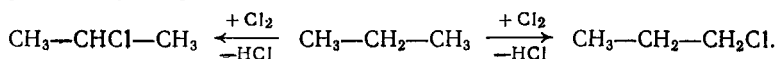
При наличии ингибиторов скорость становится обратно пропорциональной их концентрации, например, $r = k p_{\text{Cl}_2}^2 p_{\text{O}_2}^{-1}$.

Из последнего следует, что для радикально-цепного хлорирования надо применять возможно чистые вещества, в том числе хлор, не содержащий кислорода, т. е. полученный испарением жидкого хлора. Ингибирующее действие кислорода заметно до 350°C, а выше этой температуры исчезает.

Энергия активации процессов хлорирования зависит от стадии зарождения цепи. При термическом хлорировании эта энергия равна 125—170 кДж/моль, при химическом — ≈ 85 кДж/моль и при фотохимической реакции 20—40 кДж/моль. Методами интенсификации указанных процессов являются соответственно повышение температуры и концентрации инициатора, рост интенсивности облучения.

Кроме описанных выше существует термодинамический способ проведения процесса, когда используют гетерогенные катализаторы (например, активный уголь). В их присутствии происходит снижение энергии активации и хлорирование можно провести при температуре на 100—150°C ниже, чем при термическом хлорировании. Однако механизм действия этих катализаторов пока не ясен.

Состав продуктов и селективность реакций. Парафины и их галогенопроизводные, включая соответствующие полимеры (полиэтилен, поливинилхлорид и др.), способны только к замещению атомов водорода на хлор. Замещаться могут параллельно разные атомы водорода, вследствие чего образуется смесь изомеров, например:



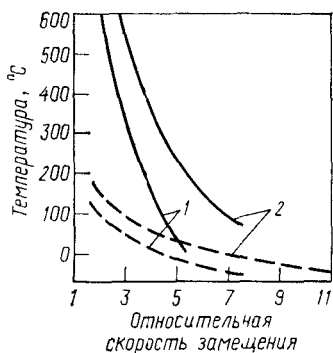


Рис. 32. Температурная зависимость относительной скорости замещения различных атомов водорода при хлорировании парафинов:

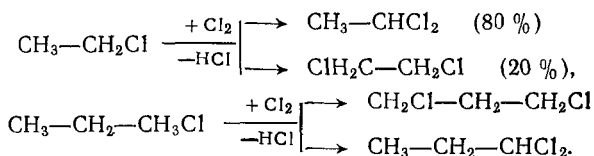
— газовая фаза, --- жидкая фаза;
1 — $k_{\text{втор}}/k_{\text{перв}}$; 2 — $k_{\text{трет}}/k_{\text{перв}}$

Состав продуктов и селективность при всех радикально-цепных реакциях хлорирования зависит от соотношения скоростей элементарных реакций с участием атома хлора, в данном случае отрыва разных атомов водорода ($\text{Cl}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{HCl}$). При одинаковой молекулярности этих реакций селективность в отношении параллельных превращений будет равна:

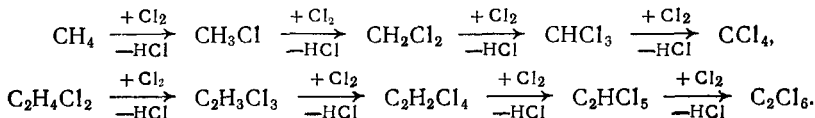
$$\Phi = \frac{1}{1 + k_2/k_1 + k_3/k_1 + \dots} = \frac{1}{1 + (k_{2,0}/k_{1,0})e^{-(E_1-E_2)/RT} + \dots}$$

Энергия активации зависит от энергии разрыва связи $\text{C}-\text{H}$, т. е. изменяется в ряду *перв*- $\text{C}-\text{H} > \text{втор}$ - $\text{C}-\text{H} > \text{трет}$ - $\text{C}-\text{H}$. В противоположном порядке изменяются константы скорости, а также относительные скорости реакции, т. е. $k_i/k_{\text{перв}}$ (рис. 32). Видно, что относительные скорости замещения в разные положения молекулы сближаются при росте температуры и зависят, кроме того, от способа проведения реакции в жидкой или газовой фазе. Этими факторами и регулируют состав продуктов параллельных реакций хлорирования.

Когда в молекуле уже имеется хлор, то реакционная способность обычно снижается. При этом в наибольшей степени дезактивируются атомы водорода, находящиеся при соседнем атоме углерода. Дезактивирующее влияние хлора уменьшается для более удаленных положений молекулы и мало сказывается на атомах водорода, находящихся при этом же атоме углерода, что и хлор. Вследствие этого из этилхлорида образуется главным образом 1,1-дихлорэтан, а при хлорировании 1-хлорпропана — смесь 1,1- и 1,3-дихлорпропанов:



Кроме параллельных превращений важное значение имеют последовательно-параллельные реакции, например:



В результате образуется смесь продуктов с разной степенью замещения, причем дифференциальная селективность равна:

$$\Phi_i = (k_{i-1} [A_{i-1}] - k_i [A_i]) / (k_0 [A_0]),$$

где k_i и A_i — константа и реагент стадии i реакции.

Введение атомов хлора обычно ведет к дезактивации молекулы, причем отношение констант последовательных стадий (k_i/k_{i-1}) часто изменяется в пределах 0,2—0,8. Исключением является метан, особая структура которого привела к тому, что первое замещение происходит медленнее остальных.

Как и для всех последовательно-параллельных реакций, состав продуктов при хлорировании определяется соотношением исходных реагентов (вступившего в реакцию хлора ко всему органическому веществу). Эти зависимости для 1,2-дихлорэтана и метана представлены на рис. 33, из которого видно, что почти всегда образуются смеси веществ и максимум выхода данного продукта наблюдается при соотношении реагентов, соответствующем стехиометрии его образования из исходных веществ. Из подобных диаграмм можно вывести кривые селективности для любого из продуктов (рис. 34). Для первого из них селективность всегда падает с ростом отношения $\text{Cl}_2 : \text{RH}$. Если целевыми являются последующие продукты замещения, то селективность по ним можно повысить, возвращая на реакцию вещества с недостаточной степенью хлорирования (например, CH_3Cl при получении CH_2Cl_2). В этом случае, если пренебречь потерями, селективность также падает с ростом отношения $\text{Cl}_2 : \text{RH}$ (рис. 34, кривая 2).

Следовательно, селективность в отношении последовательных реакций хлорирования можно регулировать соотношением реагентов, выбор которого обусловлен экономическими критериями (противопоставление затрат на сырье и расхода энергии на выделение и рециркуляцию непревращенного органического реагента). Оптимальное соотношение реагентов не соответствует максимумам кривых рис. 33: при получении монозамещенного продукта оно равно (0,1—0,2):1, дизамещенного — (0,3—0,1):1. При получении перхлорпроизводных используют даже избыток

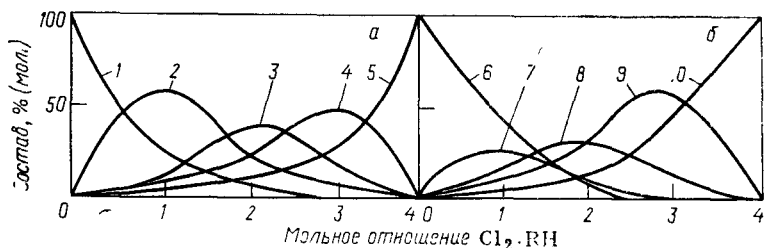


Рис. 33. Зависимость состава продуктов хлорирования 1,2-дихлорэтана (а) и метана (б) от соотношения реагентов:

1 — $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$; 2 — $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$; 3 — $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$; 4 — C_2HCl_5 ; 5 — C_2Cl_6 ; 6 — CH_4 ; 7 — CH_3Cl ; 8 — CH_2Cl_2 ; 9 — CHCl_3 ; 10 — CCl_4

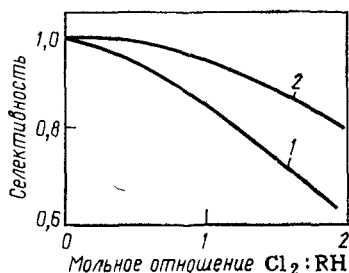


Рис. 34. Зависимость селективности от молярного отношения превращенного хлора к парафину или хлорпарафину:

1 — для первого продукта замещения; 2 — для второго продукта замещения при возвращении промежуточного вещества на реакцию

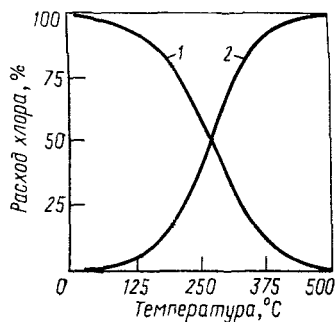
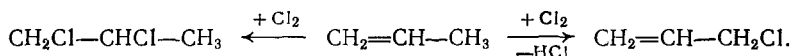


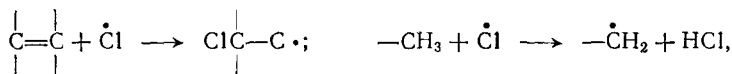
Рис. 35. Соотношение реакций присоединения (1) и замещения (2) при хлорировании пропилена

хлора по сравнению со стехиометрией реакции, чтобы обеспечить более полное замещение.

Олефины хлорируются радикально-цепным путем преимущественно в отсутствие катализаторов ионных реакций. При этом конкурируют друг с другом присоединение по двойной связи и замещение атома водорода:

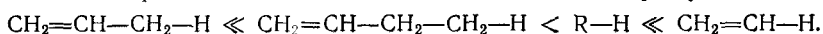


Состав продуктов определяется элементарными стадиями



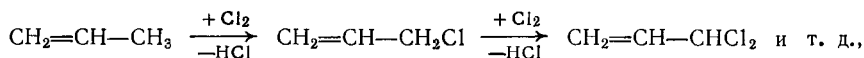
которые при одинаковой молекулярности дают то же уравнение селективности, как при параллельных реакциях хлорирования парафинов. Энергия активации значительно меньше для первой реакции и поэтому константа скорости второй реакции сильнее зависит от температуры. В результате при высокой температуре преимущественно идет замещение, а при более низкой — присоединение хлора (рис. 35). При этом для большинства олефинов имеется некоторая температура, при которой замещение начинает преобладать над присоединением («критическая» температура хлорирования олефинов). Она равна 270—350°C для этилена, 250—300°C для пропилена, 170—200°C для бутена-2. Олефины, имеющие разветвление при ненасыщенном атоме углерода (изобутен), способны только к реакции заместительного хлорирования.

При хлорировании олефинов обычно образуется смесь продуктов замещения в разные положения молекулы. Энергии связи C—H и энергии активации изменяются в таком ряду:



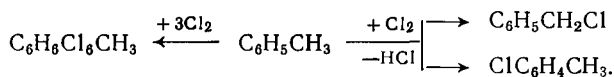
Очевидно, что константы скорости и реакционные способности соответствующих положений молекулы изменяются в противоположном порядке. Различие между ними столь велико, что олефины преимущественно хлорируются в аллильное положение, а продукты замещения при ненасыщенном атоме углерода образуются в незначительном количестве (за исключением хлорирования этилена). Так, при заместительном хлорировании пропилена образуется 96 % аллилхлорида и только 4 % хлорпропиленов.

Наконец, протекают последовательные реакции замещения



закономерности которых близки к изложенным для парафинов.

Ароматические углеводороды хлорируются радикально-цепным путем в отсутствие катализаторов ионных реакций (FeCl_3 , AlCl_3 и соответствующие металлы), что ограничивает выбор материала аппаратуры. При этом конкурируют три направления реакции: замещение в боковую цепь, замещение в ароматическое ядро и присоединение по ароматической связи:

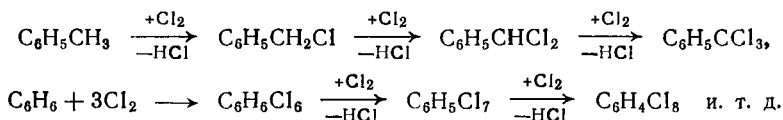


Энергии разрыва связей $\text{C}-\text{H}$ изменяются в следующем ряду:



Он совпадает с изменением энергии активации соответствующих реакций замещения, что определяет противоположную последовательность в изменении констант скорости и реакционных способностей. Различие в них так велико, что замещение в α -положение к ароматическому ядру предпочтительно при всех условиях процесса. При этом при хлорировании гомологов бензола основным всегда является продукт замещения в боковую цепь, но при повышении температуры все более значительна примесь продукта замещения в ядро, а при понижении температуры — продукта присоединения. Поэтому две последние реакции при радикально-цепных условиях процесса осуществляются только для самого бензола.

Последовательно-параллельные реакции характерны и при хлорировании ароматических соединений:



Их подавление достигается тем же способом выбора оптимального соотношения исходных реагентов.

Кроме того, для всех радикально-цепных реакций селективность зависит от типа реактора и достигает наибольшей величины в периодических условиях или для аппаратов, близких к модели идеального вытеснения.

Технология жидкофазного хлорирования

При жидкофазном радикально-цепном хлорировании, проводимом при относительно низких температурах (от 40 до 100—150°C), почти всегда требуются инициаторы или облучение смеси, что ведет к дополнительным экономическим затратам по сравнению с термическим хлорированием. Поэтому выбор жидкофазного хлорирования оправдан при получении термически нестабильных веществ, легко отщепляющих HCl (монохлорпарафины с длинной углеродной цепью, полихлориды C₂ и выше), а также соединений, для которых термическое хлорирование менее селективно. Кроме того, жидкофазное хлорирование предпочтительно в случаях введения более чем двух-трех атомов хлора в молекулу, когда высокий тепловой эффект процесса часто не позволяет провести его в газовой фазе из-за низких коэффициентов теплопередачи.

Получаемые продукты. Методом радикально-цепного жидкофазного хлорирования получают многие продукты.

Полихлорпроизводные этана. 1,1,2-Трихлорэтан Cl₂CHCH₂Cl является жидкостью с т. кип. 113,9°C. Его получают из 1,2-дихлорэтана с побочным образованием 1,1,2,2- и 1,1,1,2-тетрахлорэтанов. Применяется для производства ценного мономера винилиденхлорида CH₂=CCl₂.

1,1,1-Трихлорэтан, или метилхлороформ CH₃CCl₃ представляет собой жидкость с т. кип. 74,1°C; получают из 1,1-дихлорэтана с побочным образованием 1,1,2-трихлорэтана и тетрахлорэтана. Является превосходным растворителем и производится в крупных масштабах. Другой путь его получения состоит в гидрохлорировании винилиденхлорида.

Пентахлорэтан CCl₃CHCl₂ — жидкость с т. кип. 186,8°C; его синтезируют хлорированием 1,2-дихлорэтана или 1,1,2,2-тетрахлорэтана. Применяется для получения ценного растворителя — тетрахлорэтилена CCl₂=CCl₂.

Гексахлорэтан CCl₃CCl₃ представляет собой кристаллическое вещество (т. возг. 185,6°C); его получают исчерпывающим хлорированием любых хлорэтанов. Он применяется для производства трифтортрихлорэтана Cl₂CF₂CF₂Cl (растворитель) и особенно трифторхлорэтилена CClF=CF₂ (мономер) и фреонов.

Хлорпарафины выпускают нескольких марок, имеющих разное назначение. Хлорпарафин-13, содержащий 12—14 % хлора, получают из керосиновой или более узкой фракции (C₁₂—C₁₆) парафинистой нефти, а также из смеси *n*-парафинов, выделенных из соответствующих фракций. Он представляет собой втор-моноклоралкан с примесью первичного изомера и дихлорпроиз-

водного. Применяют для синтеза ПАВ типа алкиларенсульфонатов.

Жидкие хлорпарафины содержат от 40 до 49 % хлора и применяются в качестве пластификаторов (особенно для поливинилхлорида) и добавок к смазочным маслам.

Твердый хлорпарафин содержит 70—72 % хлора и применяется как добавка к пластическим массам и каучукам для придания им огнестойкости. Последние два вида продуктов являются смесью полихлорированных соединений; их получают хлорированием мягких или твердых парафинов.

Хлорированные полимеры выпускают многих марок; они имеют разнообразное применение. К ним относятся хлоркаучук, хлорированные полиэтилен, полипропилен и поливинилхлорид с содержанием хлора до 70 %. Введение хлора обычно повышает эластичность полимера и увеличивает его адгезию к различным материалам.

Хлорпроизводные аренов. Бензилхлорид $C_6H_5CH_2Cl$ — жидкость с т. кип. $179,3^\circ C$; применяют для введения бензильной группы в различные вещества — получение бензилцеллюлозы, бензиловых эфиров, бензинового спирта, бензилцианида, бутилбензилфталата (пластификатор) и др. Получают хлорированием толуола с побочным образованием бензальхлорида $C_6H_5CHCl_2$, бензотрихлорида $C_6H_5CCl_3$ и хлортолуолов $ClC_6H_4CH_3$.

n-Ксилилендихлорид $ClCH_2C_6H_4CH_2Cl$ производят хлорированием *n*-ксилола и используют для синтеза термостойких полимеров.

Гексахлор-м- и гексахлор-п-ксилолы $Cl_3C-C_6H_4-CCl_3$ являются кристаллическими веществами; их получают хлорированием соответственно *м*- и *п*-ксилола. Применяют для производства дихлорангидридов изофталевой и терефталевой кислот $[C_6H_4(COCl)_2]$, образующихся при гидролизе гексахлоридов водой. Кроме того, гексахлор-*п*-ксилол является лечебным препаратом.

1,2,3,4,5,6-Гексахлорциклогексан, или гексахлоран $C_6H_6Cl_6$ получают аддитивным хлорированием бензола с побочным образованием гепта- и октахлорциклогексанов. Технический продукт является смесью восьми стереоизомеров, из которых в качестве инсектицида активен только γ -изомер (кристаллическое вещество с т. пл. $112-113^\circ C$). Его содержание в техническом продукте составляет всего 11—18 %, поэтому проводят концентрирование γ -изомера методом экстракции с получением обогащенного гексахлорана, содержащего 80—90 % γ -изомера, и так называемого линдана (99 %-й γ -изомер). Остальные изомеры перерабатывают в трихлорбензол путем дегидрохлорирования. Гексахлоран является широко применяемым инсектицидом комплексного действия.

Условия процесса и типы реакторов. Жидкофазное хлорирование осуществляют путем барботирования газообразного хлора через жидкую реакционную массу. Хлор растворяется в

ней, и реакция протекает в растворе. Во многих случаях жидкой средой является сам органический реагент, который во избежание более глобокого хлорирования применяют в значительном избытке. В этом реагенте накапливаются образующиеся продукты и плотность смеси растет, что используют для контроля глубины превращения. При получении жидких полихлорпарафинов и гексахлорксилолов состав жидкой фазы меняется в ходе реакции вплоть до образования вязкого или расплавленного продукта, практически не содержащего исходного реагента. Наконец, при получении твердых полихлорпарафинов и хлорированных полимеров для лучшей гомогенизации смеси используют растворители (тетрахлорметан, *о*-дихлорбензол), однако некоторые полимеры хлорируют в водных или других суспензиях.

В промышленности применяют как химическое, так и фотохимическое иницирование. Первый способ имеет преимущество в простоте оформления реакционного узла, но зато связан с дополнительными затратами на довольно дорогой инициатор. При втором способе существенно усложняется конструкция реактора, растут капиталовложения и расход электроэнергии, но отсутствуют затраты на инициатор, а синтезируемые вещества не загрязняются продуктами его разложения. Выбор метода определяется экономическими факторами. Кроме того, имеется, по крайней мере, один пример, когда реакция в жидкой фазе идет при 120—150°C без инициатора и без облучения, т. е. наиболее экономичным термическим способом, — это начальная стадия хлорирования высших парафинов.

Кроме соотношения исходных реагентов, о котором уже говорилось, важное значение имеет выбор температуры и концентрации инициатора или интенсивности облучения.

При фотохимическом хлорировании выбор температуры неограничен какими-либо рамками, так как она почти не влияет на скорость реакции. Тем не менее выгодно работать при охлаждении водой, поэтому фотохимический синтез гексахлорциклогексана ведут при 40—60°C.

Когда используют химические инициаторы, выбор температуры обусловлен достаточно высокой скоростью их разложения — температура равна 70—100°C для 2,2-азо-*бис*-(изобутиронитрила) и 100—120°C для пероксида бензоила. При этом температура и концентрация инициатора взаимосвязаны. Во-первых, при какой-то средней длине цепи концентрация инициатора не может быть ниже, чем число моль атомов хлора, вводимых на 1 л реакционной массы, деленное на удвоенную длину цепи (поскольку каждая молекула инициатора зарождает две цепи). Во-вторых, сама длина цепи при ее квадратичном обрыве обратно пропорциональна квадратному корню из скорости зарождения цепи и снижается при повышении температуры и концентрации инициатора. Вследствие этого расход инициатора

на единицу количества продукта выражается дифференциальным уравнением

$$d[I]/d[B] = A[I]^{0.5} e^{-E/2RT},$$

где I — инициатор, E — энергия активации его термического разложения, B — продукт, A — коэффициент пропорциональности.

Следовательно, для уменьшения расхода инициатора выгодно снижать температуру и концентрацию инициатора, однако это ведет к падению скорости реакции и росту капиталовложений в реакционный узел, что требует оптимизации условий процесса по экономическим критериям. Расход инициатора можно также снизить, вводя его отдельными порциями во времени (при периодическом процессе) или по длине реактора (для непрерывных условий проведения реакции), либо изменением температуры по мере расходования инициатора. Сказанное относится и к фотохимическому хлорированию, когда рост интенсивности облучения и скорости реакции ведет к снижению длины цепи и увеличению расхода электроэнергии. Оптимум в обоих случаях смещен в сторону относительно невысокой интенсивности процесса.

Реакционный узел (как и весь процесс жидкофазного хлорирования) можно выполнить и периодическим, и непрерывно действующим. Независимо от этого основной аппарат (хлоратор) должен быть снабжен барботером для хлора, холодильниками для отвода выделяющегося тепла, обратным холодильником или газоотделителем на линии отходящего газа (HCl), необходимыми коммуникациями и контрольно-измерительными приборами. В реакторе для фотохимического хлорирования имеются также приспособления для облучения реакционной массы (внутренние ртутно-кварцевые лампы, защищенные плафонами, или наружные лампы, освещающие реактор через застекленные «окна» в корпусе). Схемы типичных реакторов для жидкофазного радикально-цепного хлорирования изображены на рис. 36.

Первый из них (рис. 36, а) предназначен для периодических процессов и представляет собой барботажную пустотелую колонну с выносным охлаждением. Циркуляция реакционной массы через холодильник осуществляется принудительно (при помощи насоса) или за счет естественной циркуляции (под влиянием разности плотностей относительно горячей и наполненной пузырьками газа жидкости в колонне и более холодной и не содержащей газа жидкости в циркуляционном контуре). Таким способом получают полихлорпарафины. При хлорировании полимеров в растворе можно отводить тепло реакции за счет испарения растворителя, который конденсируется и возвращается в реактор с помощью обратного холодильника.

Непрерывный вариант реактора с выносным охлаждением мало пригоден из-за сильного перемешивания смеси и снижения селективности. По этой причине непрерывно действующие

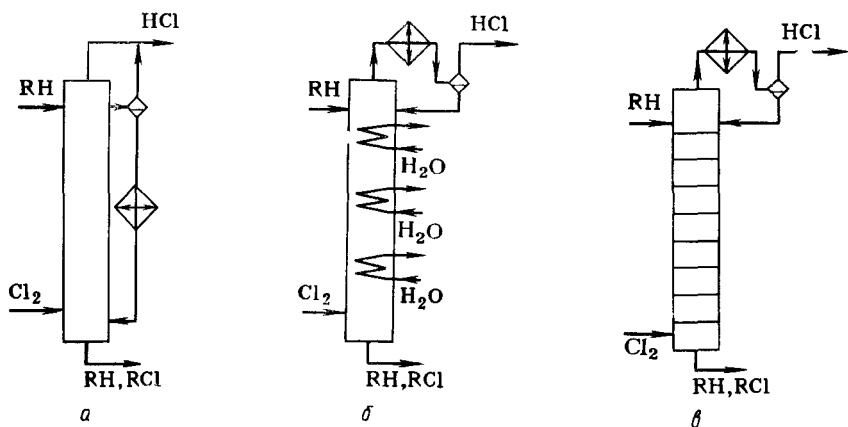


Рис. 36 Хлораторы для жидкофазного радикально-цепного хлорирования *а* — периодического действия с выносным охлаждением, *б* — непрерывного действия с внутренним охлаждением, *в* — непрерывного действия со съемом тепла за счет испарения

реакторы выполняют в виде барботажной колонны с внутренним охлаждением (рис. 36, *б*) при помощи змеевиков (иногда при помощи водяной рубашки) и с обратным конденсатором. Жидкость и газ обычно движутся противотоком, причем для снижения продольного перемешивания и повышения селективности выгодно секционировать реактор, установив по его высоте ряд тарелок или организовав каскад реакторов.

При хлорировании низкокипящих веществ (1,1- и 1,2-дихлорэтаны) выделяющееся тепло можно отводить за счет испарения этих веществ в токе HCl. В этом случае внутреннее охлаждение оказывается ненужным, и эту роль принимает на себя обратный холодильник (рис. 36, *в*).

Технология процесса. Технология жидкофазного радикально-цепного хлорирования складывается из нескольких стадий: подготовки исходных реагентов, собственно хлорирования, переработки отходящего газа и утилизации HCl, переработки жидкой реакционной массы и выделения продуктов реакции.

Подготовка реагентов обычно заключается в испарении жидкого хлора и его нагревании до температуры, близкой к комнатной. Органические реагенты иногда используют без специальной очистки, транспортируя их насосом в реактор. При наличии в них влаги осушают испаренный хлор серной кислотой, а органический реагент — путем азеотропной отгонки воды или с помощью твердых адсорбентов. Иногда требуется очистка от металлов или их солей, катализирующих ионные реакции, и тогда хлор фильтруют от окарины, а органический реагент перегоняют. Наконец, при наличии в последнем соединений серы (или других ингибиторов) осуществляют гидрообессеривание.

Переработка отходящего газа прежде всего состоит в улавливании из него паров исходного органического реагента, для

чего применяют охлаждение рассолами или абсорбцию растворителем (лучше всего — более высококипящим побочным продуктом этого же производства). При хлорировании нелетучих веществ, например мягкого или твердого парафина, достаточно охлаждать газ водой. Затем из газа поглощают HCl . При аддитивном хлорировании получается мало хлорида водорода, и в этом случае газ промывают водой, сбрасывая ее в канализацию. При заместительном хлорировании HCl получается в большом количестве, и его утилизируют, абсорбируя водой с получением 20—30 %-й соляной кислоты. Остаток газа выводят в атмосферу.

Переработка жидкой реакционной массы состоит в очистке от растворенного HCl и в выделении продуктов. Для очистки от HCl применяют несколько способов (рис. 37). При получении малолетучих веществ (хлорпарафины, бензилхлорид, гексахлоран, хлорсилолы) отдувают HCl в колонне азотом или воздухом (схема *а*). В остальных случаях часто применяли промывку жидкости в экстракционных колоннах водой, водной щелочью и снова водой при противоточном движении фаз (схема *б*). Это приводило к образованию значительного количества сточных вод. На более современных установках отгоняют HCl вместе с избыточным исходным реагентом в ректификационной колонне (схема *в*) с последующей конденсацией жидкости, ее возвращением на реакцию и выводом HCl в линию отходящего газа. Схемы, исключающие промывку, являются самыми прогрессивными.

После очистки от HCl целевой продукт иногда получается уже в готовом виде (полихлорпарафины); требуется только кристаллизация (гексахлорсилолы) или отгонка растворителя с водяным паром, фильтрование или кристаллизация (хлорированные полимеры, гексахлорциклогексан). В других случаях

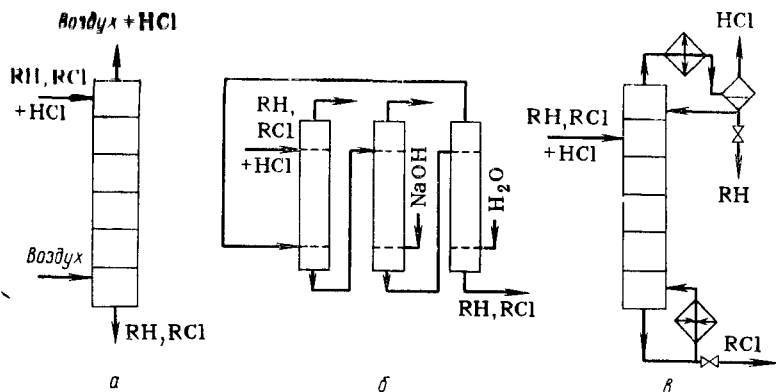


Рис. 37. Схемы очистки продуктов хлорирования от HCl :

а — отдувка воздухом («сухая» нейтрализация); *б* — экстракция водой и водной щелочью («мокрая» нейтрализация); *в* — отгонка вместе с избыточным исходным реагентом («сухая» нейтрализация)

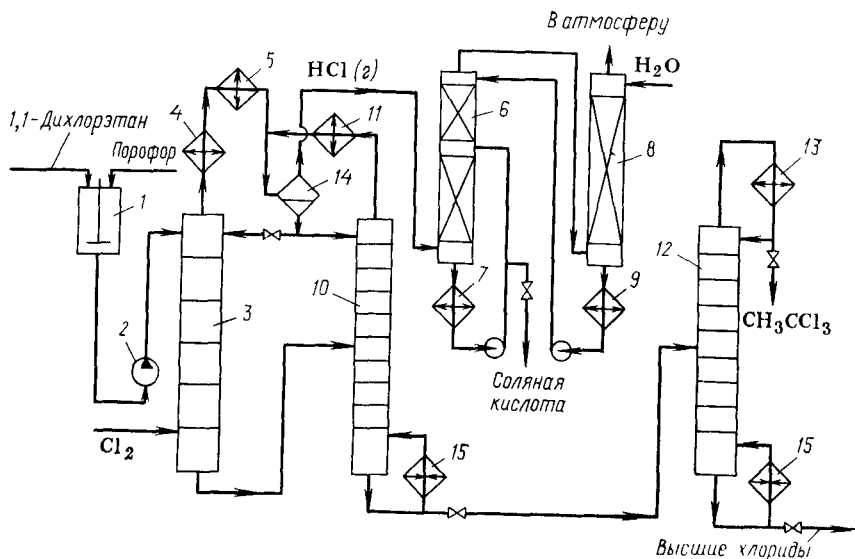


Рис. 38. Технологическая схема получения 1,1,1-трихлорэтана.

1 — сборник, 2 — насос, 3 — хлоратор, 4, 5 — обратные конденсаторы, 6, 8 — скрубберы; 7, 9 — холодильники, 10, 12 — ректификационные колонны; 11, 13 — конденсаторы-дефлегматоры; 14 — сепаратор, 15 — кипятильники

осуществляют ректификацию с выделением непревращенного органического реагента, целевого и побочных продуктов (синтез хлорэтанов, бензилхлорида).

Технологическая схема жидкофазного радикально-цепного хлорирования далее рассмотрена на примере синтеза метилхлороформа из 1,1-дихлорэтана (рис. 38); она почти без изменений применима для получения 1,1,2-трихлорэтана из 1,2-дихлорэтана. В одном из двух сборников 1 готовят раствор порофора нужной концентрации в 1,1-дихлорэтано. Полученный раствор непрерывно подают насосом 2 в верхнюю часть хлоратора 3, а вниз вводят газообразный хлор. Отвод тепла реакции достигается за счет испарения 1,1-дихлорэтана в токе HCl под давлением 0,2—0,3 МПа. Пары его конденсируются в обратных холодильниках 4, 5 и конденсат возвращается в реактор. Ввиду постепенного обогащения реакционной массы более высококипящим метилхлороформом температура жидкости на тарелках увеличивается сверху вниз от 70 до 100 °С, что создает близкий к оптимальному профиль температуры в реакторе. Газ увлекает с собой пары 1,1-дихлорэтана, и для снижения его потерь охлаждают газ рассолом в обратном конденсаторе 5, откуда конденсат стекает обратно в хлоратор. Газ, очищенный от паров органических веществ, поступает на абсорбцию HCl в скруббер 6, орошаемый разбавленной соляной кислотой. Ввиду большого выделения тепла при абсорбции HCl и с целью получения концентрированной (30—33 %-й) соляной кислоты, нижняя половина

скруббера включена в систему циркуляции этой кислоты через графитовый холодильник 7. Остаток HCl поглощают водой в скруббере 8, а отходящий газ выводится в атмосферу; 5—7 %-ю соляную кислоту, полученную в скруббере 8, направляют после охлаждения в холодильник 9 на «укрепление» в скруббер 6.

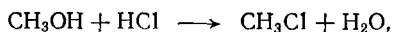
Жидкая реакционная масса с низа хлоратора 3 поступает в ректификационную колонну 10, снабженную кипятильником и конденсатором-дефлегматором 11; там отгоняют 1,1-дихлорэтан и HCl. Последний отделяют от конденсата и направляют в линию газа, отходящего из хлоратора. Конденсат частично служит орошением колонны, а остальное его количество (рециркулят) возвращают в верхнюю часть хлоратора. Кубовую жидкость колонны 10 направляют в колонну 12, где в виде дистиллята получают метилхлороформ. Остаток от ректификации содержит значительное количество 1,1,2-трихлорэтана и тетрахлорэтаны. Из них можно выделить трихлорэтан (для получения винилиденхлорида), а тетрахлорэтаны использовать для получения трихлорэтилена или других органических продуктов.

Технология газофазного хлорирования

Получаемые продукты. Хлорированием в газовой фазе получают небольшое число продуктов, а именно хлорпроизводные метана, этилена и металлохлориды, дихлорбутены.

Хлорпроизводные метана имеют важное практическое значение. **Хлорметан** CH_3Cl (при атмосферном давлении — газ, т. кип. — $23,7^\circ\text{C}$) применяют как метилирующий агент при производстве диметилдихлорсилана $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ и других метилсиланов, метилмеркаптана CH_3SH . **Метиленхлорид (дихлорметан)** CH_2Cl_2 (жидкость, т. кип. $39,8^\circ\text{C}$) используют в качестве растворителя. **Хлороформ (трихлорметан)** CHCl_3 (жидкость, т. кип. $61,2^\circ\text{C}$) применяют для получения хладагента — фреона CHClF_2 и ценного мономера тетрафторэтилена $\text{CF}_2=\text{CF}_2$. **Тетрахлорметан (четыреххлористый углерод)** CCl_4 (жидкость, т. кип. $76,5^\circ\text{C}$) применяют как растворитель, компонент некоторых пестицидов и главным образом для получения фреонов (CCl_2F_2 и CCl_3F).

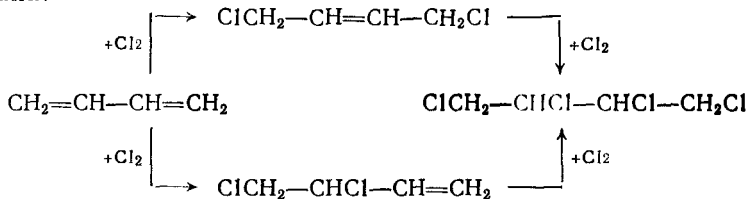
Все эти производные можно получать хлорированием метана в виде смесей разного состава. Однако для синтеза хлорметана предпочитают другой способ — гидрохлорирование метанола



где продукт получается более чистым. Более того, предложено получать и другие хлориды метана из метанола через хлорметан путем хлорирования последнего в газовой фазе. При этом не требуется глубокого холода для отделения метана от хлорпроизводных. Для производства тетрахлорметана сейчас появились более экономичные методы, базирующиеся на хлороллизе хлорорганических отходов.

Аллилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ и метиллихлорид $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ являются жидкостями с т. кип. соответственно 45,0 и 72,2°C. Первый широко применяют для введения аллильной группы в различные вещества (синтез аллиловых эфиров, аллиламинов, аллилсахарозы) и в особенности для производства эпихлоргидрина $\text{CH}_2\text{ClCH}-\text{CH}_2\text{O}$, из которого синтезируют эпоксидные полимеры и глицерин. Дихлориды, побочно образующиеся при хлорировании пропилена, используют как пестициды под названием «препарат ДД». Метиллихлорид является пестицидом, а также служит для введения метиллильной группы, как, например, при получении метилсульфоната $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SO}_2\text{ONa}$. Аллил- и метиллихлориды получают хлорированием соответственно пропилена и изобутена в газовой фазе.

Дихлорбутены — 1,4-дихлорбутен-2 $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ и 1,2-дихлорбутен-3 $\text{ClCH}_2\text{CHClCH}=\text{CH}_2$, в отличие от предыдущих продуктов получают аддитивным радикально-цепным хлорированием в газовой фазе. Исходным сырьем служит бутадие-н-1,3, вначале получается смесь дихлорбутенов, а затем происходит насыщение двойной связи с образованием тетрахлорбутана:



Для подавления последней реакции, как и в других последовательно-параллельных процессах, необходим избыток бутадие-на-1,3 по отношению к хлору. Кроме того, образуются продукты замещения, но их выход невелик ввиду сравнительной медленности этой побочной реакции.

Дихлорбутены приобретают важное значение как промежуточные продукты органического синтеза. 1,4-Изомер является основой для одного из способов получения адиподинитрила $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$, гексаметилендиамина $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ и адипиновой кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$, применяемых для производства полиамидного волокна. 1,2-Изомер легко превращается в хлоропрен $\text{CH}_2=\text{CClCH}=\text{CH}_2$, и на этом основан наиболее современный способ синтеза этого важного мономера. При хлорировании образуется смесь обоих изомеров, но они способны обратимо изомеризоваться друг в друга при катализе солями цинка или меди. Таким образом, дополняя хлорирование стадией изомеризации, можно получить любой изомер в качестве целевого продукта.

Условия процесса и типы реакторов. Несмотря на отсутствие или слабое ингибирующее действие кислорода, при газофазном

хлорировании все же используют хлор, полученный испарением жидкого хлора, так как при рециркуляции непревращенного углеводорода инертные примеси электролитического хлор-газа быстро накапливаются до недопустимого уровня.

Важным обстоятельством является выбор температуры и соотношения реагентов. При получении аллил- и метилаллилхлоридов целевыми являются продукты введения одного атома хлора, поэтому процесс ведут при избытке соответствующих углеводородов, но при не слишком большом, так как дихлориды тоже находят применение. Если мольное отношение углеводородов к хлору составляет 5:1 при синтезе аллилхлорида и 2:1 при получении метилаллилхлорида, выход этих хлорпроизводных достигает до 80 %, причем избыток углеводорода отделяют и возвращают на реакцию. При производстве аллилхлорида выбор температуры обусловлен высокой селективностью замещения по сравнению с присоединением (см. рис. 35), и реакцию проводят при 500—520 °С. В случае метилаллилхлорида, когда присоединение незначительно, процесс осуществляют при 150—200 °С. Наконец, синтез дихлорбутенов ведут при ≈ 300 °С и избытке бутиadiена-1,3.

При хлорировании метана целевыми продуктами обычно являются метиленхлорид, хлороформ, тетрахлорметан или их смеси. При целевом синтезе метиленхлорида мольное отношение метана к хлору берут равным $\approx 4:1$, возвращая непревращенный метан и хлорметан на реакцию. При целевом получении хлороформа мольное соотношение $\text{CH}_4:\text{Cl}_2$ составляет $\approx 0,8:1$, причем непревращенный метан и CH_3Cl возвращают на реакцию, получая наряду с хлороформом метиленхлорид и тетрахлорметан. Хлорирование метана ведут как чисто термическим путем при 500—550 °С, так и термокаталитическим при 350—400 °С.

Хлорирование в газовой фазе всегда осуществляют при атмосферном давлении и непрерывно, пропуская смесь реагентов через хлоратор. Важная операция — смешение исходных веществ, обеспечивающее мгновенную гомогенизацию смеси. Для этого служат специальные смесители, например тангенциального типа, в которых происходит интенсивное завихрение и перемешивание смеси.

Реакторы для хлорирования в газовой фазе бывают трех основных типов (рис. 39). Общими для них являются защита стального корпуса (от действия высоких температур и коррозии) керамической футеровкой, а также автотермичность протекающего в них процесса. Последнее достигается тем, что выделяющееся при реакции тепло расходуется на нагревание смеси до нужной температуры и на потери в окружающую среду. При этом в зависимости от теплового баланса процесса приходится подавать реагенты в хлоратор холодными (при синтезе полихлоридов метана, когда тепловой эффект реакций очень велик)

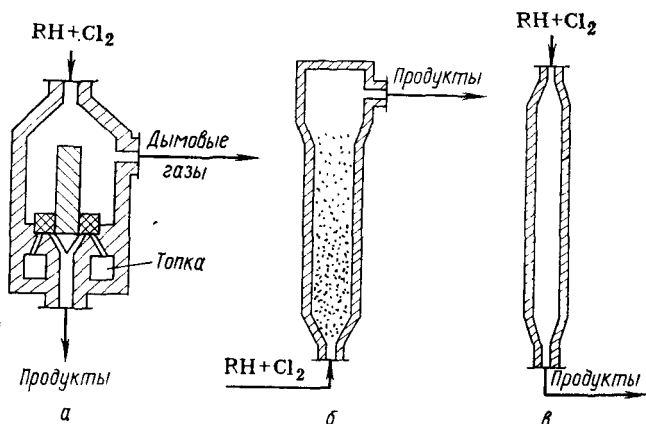


Рис. 39. Реакторы для газозафазного хлорирования с насадкой-теплоносителем (а), с псевдооживленным слоем теплоносителя (катализатора) (б) и с предварительным подогревом смеси (в)

или предварительно подогретыми (при получении аллилхлорида).

В первом случае при термическом хлорировании используют хлоратор типа а, в котором холодные реагенты быстро подогрываются разогретой насадкой, играющей роль аккумулятора тепла. При термокаталитическом хлорировании то же самое достигается за счет нагретых частиц псевдооживленного слоя катализатора или теплоносителя (тип б), причем для сильно-экзотермических синтезов полихлоридов метана регулирование температуры возможно за счет впрыскивания жидкого CCl_4 . В обоих случаях наблюдается значительное продольное перемешивание смеси, но при получении хлоридов метана это не так существенно, так как все они имеют практическое применение. При подаче в хлоратор подогретых реагентов (синтез аллилхлорида) реакция может начинаться уже в смесителе, и хлоратор выполняют в виде пустотелой трубы со значительным отношением ее высоты к диаметру (тип в).

Время контакта при разных процессах хлорирования изменяется в пределах 0,1—2 с.

Технология процесса. Технологическая схема хлорирования в газовой фазе состоит из тех же стадий, что и при жидкофазном хлорировании. Подготовка реагентов заключается в испарении жидкого хлора, предварительном нагревании газообразного хлора, осушке реагентов концентрированной серной кислотой или адсорбентами, смешении реагентов друг с другом и с рециркулятом. В случае синтеза аллилхлорида и метилхлорида исходные углеводороды испаряют и подогревают до нужной температуры.

После проведения реакции очищают смесь от HCl и разделяют рециркулирующие вещества и целевые продукты. Для этого применяют две основные схемы:

1) при затрудненной конденсации продуктов (как при синтезе метилхлорида в большом избытке метана) всю смесь вначале очищают от HCl с получением 30 %-й соляной кислоты, а затем компримируют, сушат, отделяют газообразный рециркулянт и ректифицируют жидкие продукты;

2) при возможности простой конденсации продуктов их вначале отделяют от рецикулянта и HCl , а затем подвергают ректификации. Газообразную смесь очищают от HCl , а рецикулянт осушают и возвращают на реакцию.

Технологическая схема производства аллилхлорида изображена на рис. 40. Жидкий хлор испаряют в аппарате 1 и немного нагревают его пары в подогревателе 2, после чего они через расходомер поступают в хлоратор 4. Пропилен нагревают до 350°C в трубчатой печи 3, и он также идет в верхнюю часть хлоратора, играющую роль смесителя. Горячие реакционные газы проходят циклон 5, где отделяются кокс и сажа, и холодильник 6, где можно получать энергетический пар, после чего поступают в отпарно-конденсационную колонну 7. Она орошается жидким пропиленом, за счет испарения которого газ охлаждается и из него полностью конденсируются все хлорпроизводные.

Пропилен и HCl с верха колонны 7 поступают на абсорбцию хлорида водорода с получением концентрированной соляной кислоты. На рисунке показана схема пленочной абсорбции в графитовых кожухотрубных аппаратах 8, в которых тепло абсорбции снимается водой, что позволяет получить наиболее

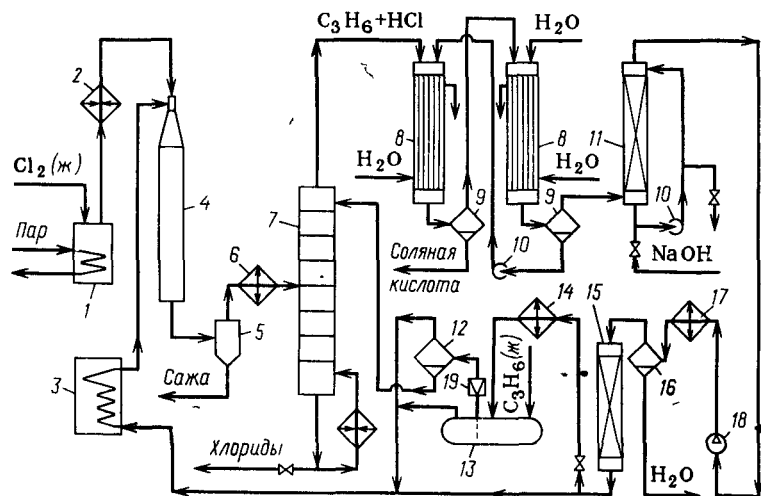


Рис 40 Технологическая схема производства аллилхлорида

1 — испаритель, 2 — подогреватель, 3 — трубчатая печь, 4 — хлоратор, 5 — циклон, 6, 17 — холодильники, 7 — отпарно-конденсационная колонна, 8 — пленочные абсорберы, 9, 12, 16 — сепараторы, 10 — циркуляционные насосы, 11 — щелочной скруббер, 13 — емкость жидкого пропилена, 14 — конденсатор, 15 — адсорбер осушитель, 18 — компрессор, 19 — дроссельный вентиль

концентрированную соляную кислоту. В каждом из абсорберов 8 газ и вода (или соляная кислота) движутся прямотоком сверху вниз, но в то же время осуществляется и их противоток — за счет подачи воды в последний по ходу газа абсорбер и слабой кислоты — в первый. Газ после второго сепаратора 9 дополнительно очищают от HCl в щелочном скруббере 11, а непревращенный пропилен сжимают компрессором 18 до давления 1,5—2,0 МПа.

Сжатый пропилен охлаждают в холодильнике 17 и отделяют от сконденсировавшейся воды в сепараторе 16, после чего г. проходит осушку в адсорбере 15 на Al_2O_3 (в действительности имеются 2—3 периодически работающих осушителя, в которых последовательно проводятся адсорбция, продувка, десорбция нагретым газом и вновь продувка). Часть сухого пропилена в газообразном состоянии дросселируют, он поступает в трубчатую печь 3 и оттуда на реакцию. Остальное количество конденсируется в аппарате 14 и собирается в емкости 13. Жидкий пропилен дросселируют, при этом он охлаждается и частично испаряется. Эти пары вместе с газом из емкости 13 объединяют с пропиленом, идущим на реакцию, и жидкий пропилен поступает на орошение колонны 7.

Свежую пропиленовую фракцию в зависимости от ее давления, агрегатного состояния и степени осушки можно подавать в разные точки технологической схемы. Жидкую сухую фракцию вводят под давлением в емкость 13. При циркуляции в газе на капливаются инертные примеси, и во избежание чрезмерного разбавления небольшую часть газа отводят в линию топливного газа. Смесь хлорпроизводных из куба колонны 7 направляют на ректификацию (на схеме не изображено). При этом аллилхлорид отделяют от более летучих хлорпропиленов и вышкипящих дихлоридов, получая его в виде технически чистого продукта.

ИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

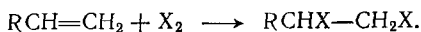
К этим процессам относятся присоединение галогенов по двойной и тройной связям, хлоргидрирование олефинов, реакции гидрохлорирования, замещения в ароматическое ядро и хлорирования некоторых кислород- и азотсодержащих соединений.

Аддитивное галогенирование с помощью свободных галогенов

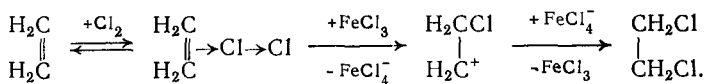
Присоединение галогенов по $C=C$ -связям

Раньше встречалось присоединение хлора к олефинам в газовой фазе, идущее по радикально-цепному механизму. Если при этом появляется жидкая фаза, то процесс резко ускоряется и протекает в растворе. Механизм реакции изменяется, что доказывалось отсутствием влияния света и химических инициаторов.

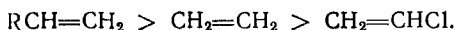
Пропуская исходные реагенты через жидкую фазу, которой обычно является продукт реакции, легко осуществить присоединение хлора или брома по двойной связи:



Эта реакция протекает достаточно быстро даже при низких температурах, но ее ускоряют катализаторы типа апротонных кислот (например, $FeCl_3$). Механизм процесса состоит в электрофильном присоединении с промежуточным образованием π - σ -комплексов:



Роль $FeCl_3$ объясняют не только ускорением стадии перехода π -комплекса в σ -комплекс, но также образованием комплекса $Cl \rightarrow Cl : FeCl_3$. Каталитическая реакция имеет первый порядок по олефину, Cl_2 и $FeCl_3$, но на нее обычно накладывается и некаталитический процесс, имеющий по хлору более высокий порядок. Реакционная способность олефинов зависит от стабильности промежуточного катиона и изменяется следующим образом:

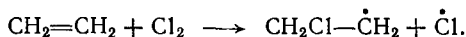


К присоединению хлора способен и ацетилен:



Здесь также используется катализ с $FeCl_3$, причем из-за высокой скорости второй стадии образование дихлорэтилена незначительно.

Во всех этих процессах протекают побочные реакции замещения водорода; в результате образуются высшие хлориды (трихлорэтан из этилена, пентахлорэтан из ацетилена и т. д.). Замещение должно иметь радикально-цепной механизм, причем рождение цепи осуществляется уже при низкой температуре за счет взаимодействия хлора с олефином:



Для подавления этого процесса можно снизить температуру, но более эффективно применять ингибиторы цепных реакций и катализаторы апротонного типа. Один из возможных ингибиторов, а именно кислород, уже содержится в электролитическом хлор-газе, который и используют во всех рассматриваемых процессах. Добавление катализаторов, ускоряя присоединение, способствует повышению его селективности. В результате совместного действия кислорода и катализатора выход побочного продукта замещения при хлорировании этилена снижается с 10 до 1,5—2 %.

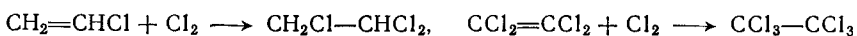
Получаемые продукты. Наиболее многотоннажным из них является 1,2-дихлорэтан CH_2ClCH_2Cl (жидкость; т. кип. 83,5°C).

Его получают присоединением хлора к этилену и применяют для производства мономеров — винилхлорида $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ и винилденхлорида $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, полихлоридов этана и этилена (в особенности растворителей — три- и тетрахлорэтилена $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ и $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$), а также этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, полисульфидного каучука — тиокола $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}_x-)_n$ и ряда других продуктов. 1,2-Дихлорэтан входит также в состав некоторых фумигантов.

1,2-Дихлорпропан $\text{ClCH}_2\text{CHClCH}_3$ (жидкость; т. кип. $98,6^\circ\text{C}$) получают хлорированием пропилена. Применяют как фумигант и для синтеза полисульфидного каучука.

1,2-Дибромэтан и *1,2-дибромпропан* получают подобно хлорпроизводным соответственно из этилена и пропилена. Их наряду с этилбромидом используют для приготовления этиловой жидкости (раствор тетраэтилсвинца в них) — добавки к моторным топливам для повышения их октанового числа.

1,1,2-Трихлорэтан и *гексахлорэтан* в последнее время становятся выгодным синтезировать не радикально-цепным замещением 1,2-дихлорэтана, а более селективным присоединением хлора к соответствующим хлоролефинам:



1,1,2,2-Тетрахлорэтан $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ получают хлорированием ацетилен и используют для производства растворителя трихлорэтилена. Из-за высокой стоимости ацетилен этот метод мало перспективен и заменяется на более эффективные способы переработки менее дорогостоящего этилена через 1,2-дихлорэтан.

Технология процесса. Рассматриваемые реакции отличаются высокой селективностью и скоростью, поэтому исходные реагенты не обязательно должны быть чистыми. Так, нередко используют разбавленный хлор-газ, остающийся после сжижения хлора, или фракции олефинов, содержащие соответствующие парафины или инертные примеси (но не другие олефины). Однако осушка газов и здесь является обязательной.

Процесс осуществляют путем барботирования газообразных реагентов через жидкий продукт, в растворе которого и протекает взаимодействие. Раньше во избежание замещения старались поддерживать температуру возможно низкой (30°C), но в этом случае теплоотвод лимитировал производительность реактора. Теперь проводят процесс более интенсивно — при $70-100^\circ\text{C}$, а для подавления замещения используют ингибирующее действие кислорода и катализатор. Последним служит специально приготавленный FeCl_3 или чугунные брусочки, укладываемые в реакторе и образующие FeCl_3 под действием хлора. Соотношение органического реагента и хлора берут в этом случае близким к стехиометрическому лишь с небольшим избытком олефина ($\approx 5\%$), чтобы обеспечить полное исчерпание хлора.

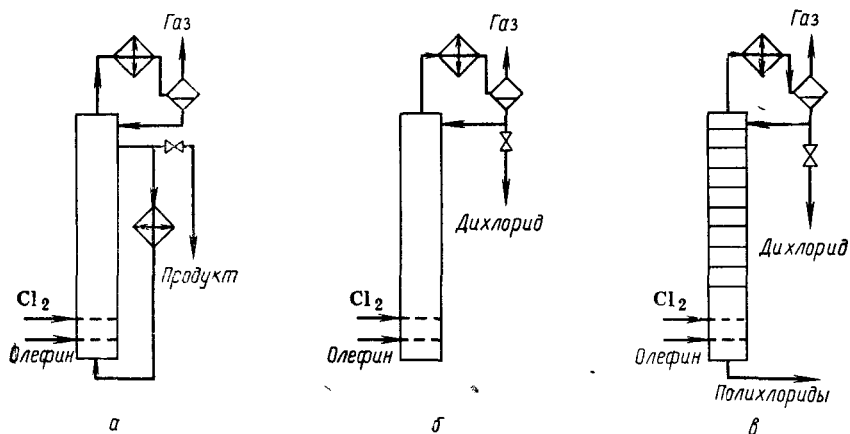


Рис. 41 Реакционные узлы для ионно-каталитического хлорирования в жидкой фазе

а — с выносным охлаждением, *б* — с отводом тепла за счет испарения *в* — с совмещением хлорирования и ректификации

Реакционные узлы для этих процессов бывают трех типов (рис. 41). В первом случае реакцию проводят в барботажной колонне (схема *а*) с выносным охлаждением и обратным холодильником, в котором из отходящего газа конденсируются унесенные пары продуктов. Конденсат возвращают в реактор, а накапливающийся продукт выводят через боковой перелив и направляют на дальнейшую переработку. В случае хлорирования ацетилена при указанном способе подвода реагентов в колонне наблюдаются вспышки, поэтому хлор вводят в циркуляционный контур, получая предварительно его раствор в тетра-хлорэтано, который затем реагирует с барботирующим ацетиленом.

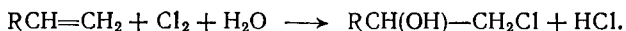
При получении сравнительно летучего 1,2-дихлорэтана значительная часть выделяющегося тепла снимается обратным конденсатором. Более того, выносной холодильник можно вообще устранить и отводить тепло за счет испарения. Дальнейшим усовершенствованием явилась ликвидация бокового слива продукта и организация его вывода из системы после обратного конденсатора, когда остальной конденсат возвращают в колонну для поддержания нужной температуры и уровня жидкости (схема *б*). В этом случае катализатор не загрязняет продукта, а остается в колонне и работает длительное время при незначительном расходе на единицу количества продукта.

Наконец, нашли применение системы с совмещением хлорирования и ректификации (схема *в*). В куб колонны, выполняющий роль реактора, вводят этилен и хлор. В ректификационной части колонны отделяют 1,2-дихлорэтан от трихлорэтана, собирающегося в кубе, причем тепло реакции полезно используется для разделения продуктов.

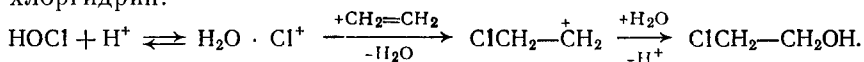
Отходящий газ обрабатывают так же, как при жидкофазном радикально-цепном хлорировании, но с тем отличием, что ввиду незначительного количества HCl его обычно поглощают водой, сбрасывая разбавленную соляную кислоту в канализацию. Лучше, однако, для снижения количества сточных вод получать более концентрированную кислоту и использовать ее для заводских нужд. Жидкие продукты реакции, если это необходимо, очищают от катализатора и подвергают ректификации.

Реакция хлоргидринирования

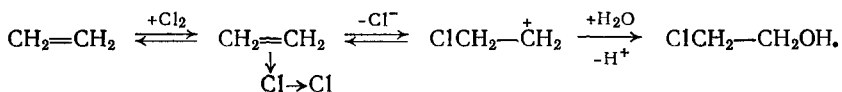
В отличие от только что рассмотренной реакции присоединения хлора по двойной связи в апротонных растворителях, при действии хлора на олефины в водной среде образуются хлоргидрины:



Вначале считалось, что хлоргидринирование идет путем присоединения хлорноватистой кислоты, образующейся при гидролизе хлора водой ($Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + HCl$), вследствие чего реакцию называли гипохлорированием. Позже выяснилось, что хлорноватистая кислота в нейтральной среде реагирует с олефинами очень медленно, но процесс сильно ускоряется при повышении кислотности раствора. Это объясняют образованием гидратированного катиона хлора, который является сильным электрофильным агентом, способным присоединяться по двойной связи олефина, давая σ -комплекс и затем при взаимодействии с водой — хлоргидрин:



Когда реакцию проводят с водным раствором хлора, образование катиона хлора мало вероятно. Считается, что в этом случае электрофильным агентом, атакующим двойную связь, является молекула хлора:



Это подтверждается тем, что скорость реакции описывается простым уравнением второго порядка: $r = k[RCH=CH_2][Cl_2]$.

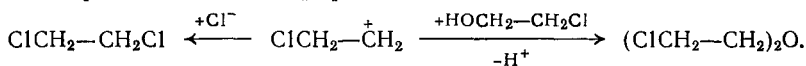
Реакционная способность олефинов изменяется в том же ряду, что и для реакций присоединения хлора:



При этом для гомологов этилена и их производных хлоргидринирование протекает таким образом, что хлор (подобно протону при присоединении кислот к олефинам) связывается преимущественно с наиболее гидрированным атомом углерода. Вследствие этого из пропилена образуется 1-хлорпропанол-2

$\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ с примесью изомерного 2-хлорпропанола-1 $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHClCH}_3$.

За счет взаимодействия промежуточного σ -комплекса с накапливающимися в ходе реакции анионом хлора (из HCl) и хлоргидрином получаются два побочных продукта — дихлорид и дихлордиалкиловый эфир:



Эти побочные реакции являются последовательными по отношению к хлоргидринированию, поэтому селективность сильно зависит от концентрации анионов Cl^- и хлоргидрина в получаемом водном растворе. Эта зависимость, типичная для всех процессов хлоргидринирования, изображена на рис. 42. Видно, что удовлетворительный выход целевого продукта достигается лишь при получении разбавленных водных растворов хлоргидринов. Селективность зависит также от типа применяемого реактора, который выгоднее делать более близким к модели идеального вытеснения.

Получаемые продукты. Промышленное значение этого процесса состоит в том, что хлоргидрины при обработке щелочами дают α -оксиды олефинов $\text{RCH}=\text{CH}_2\text{O}$. Раньше таким путем через **этиленхлоргидрин** $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ получали этилноксид, но теперь найдены более экономичные пути его синтеза. Метод сохранил свое значение для производства пропиленхлоргидрина и дихлоргидрина глицерина.

Пропиленхлоргидрин $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ с примесью его изомера получается при хлоргидринировании пропилена в виде

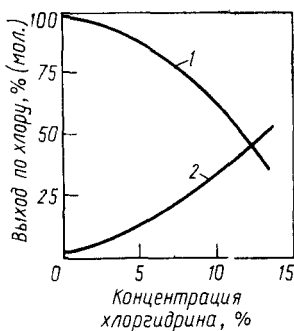


Рис. 42 Зависимость выхода хлоргидрина (1) и дихлорида (2) при хлоргидринировании этилена от концентрации хлоргидрина в растворе

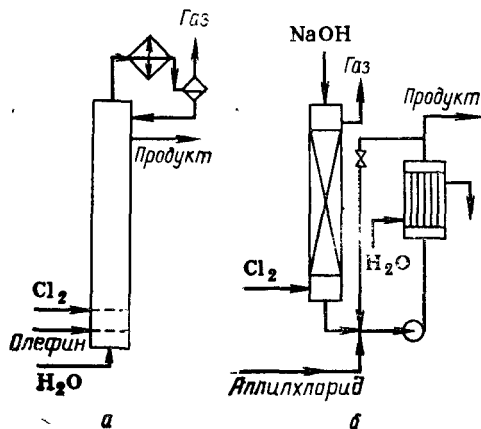


Рис. 43 Реакционные узлы для хлоргидринирования:

а — барботажная колонна с обратным конденсатором; б — реакционный узел с получением раздельно гипохлорита и хлоргидринированием в трубчатом реакторе с рециркуляцией

7—8 % -го водного раствора. Побочно образуются 1,2-дихлорпропан и β,β' -дихлордиизопропиловый эфир $\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)\text{CHOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$. Пропиленхлоргидрин применяют для производства пропиленоксида $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O}$.

Дихлоргидрин глицерина $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ вместе с его изомером $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ получают хлоргидринированием аллилхлорида в виде 5 % -го водного раствора; побочными продуктами являются 1,2,3-трихлорпропан и смесь тетрахлорпропиловых и изопропиловых эфиров, например таких: $(\text{ClCH}_2)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$. Оба дихлоргидрина при обработке щелочью дают эпихлоргидрин $\text{ClCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$, используемый для получения эпоксидных полимеров, глицидиловых эфиров и глицерина.

Технология процесса. Существуют два метода хлоргидринирования. По первому (рис. 43, а) пропилен и хлор барботируют через водный раствор продуктов, находящихся в пустотелой колонне, защищенной от коррозии керамическими плитками. В низ колонны подают также воду, за счет нагревания которой отводят выделяющееся тепло. Если в газах есть инертные примеси, снимают часть тепла за счет испарения при помощи обратного конденсатора. Вместе с водой испаряется и дихлорпропан. Пары конденсируют и разделяют конденсат в сепараторе. Воду возвращают в колонну, а 1,2-дихлорпропан после очистки выпускают как товарный продукт. Раствор хлоргидрина сливается через боковой перелив; его нейтрализуют известняком, направляя на синтез пропиленоксида.

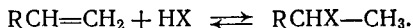
Такой же способ применяют для получения дихлоргидрина глицерина, но аллилхлорид вводят в виде паров, разбавляя его газом-носителем. Аллилхлорид и хлор хорошо растворяются в органической фазе продуктов, где будет протекать присоединение хлора, поэтому для повышения селективности важно усиленное диспергирование смеси. При синтезе дихлоргидрина глицерина применяют и другой способ проведения реакции, состоящий в предварительном приготовлении раствора хлорноватистой кислоты (рН 5) и последующем хлоргидринировании. Указанный раствор готовят, пропуская хлор через водный раствор карбоната или гидроксидов натрия и кальция: $\text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{HOCl} + \text{NaCl}$.

Затем раствор смешивают с аллилхлоридом (в насосе) и прокачивают через трубчатый охлаждаемый реактор, возвращая часть смеси на циркуляцию (рис. 43, б). Выход хлоргидринов составляет 80—85 %.

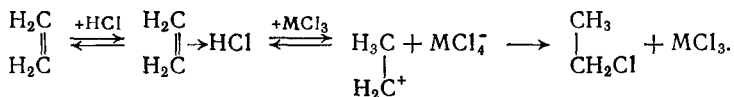
Гидрогалогенирование

Из этих процессов важное практическое значение имеет гидрогалогенирование по двойной и тройной углерод-углеродным связям.

Как указывалось в начале главы, гидрогалогенирование является экзотермической обратимой реакцией. Ее равновесие смещается вправо при снижении температуры, и при $< 50^\circ\text{C}$ реакция становится практически необратимой:



Реакционная способность разных галогеноводородов возрастает в ряду, противоположном активности свободных галогенов ($\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$). При этом HI и HBr нередко присоединяются без катализаторов, но для гидрохлорирования катализаторы необходимы. Катализаторами служат апротонные кислоты, чаще всего AlCl_3 или FeCl_3 . Механизм реакции является электрофильным, причем активирующее действие MCl_3 объясняют облегчением стадии перехода π -комплекса в σ -комплекс

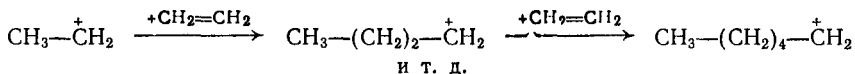


или промежуточным образованием металлхлористоводородной кислоты HAlCl_4 (или HFeCl_4), в которой протон приобретает высокую активность. Обоим механизмам соответствует одинаковое кинетическое уравнение, найденное экспериментально:

$$r = [\text{MCl}_3] [\text{HCl}] [\text{RCH}=\text{CH}_2].$$

Эти механизмы определяют тот же ряд реакционной способности ненасыщенных веществ, как при реакции присоединения галогенов $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{CCl}_2$, а также направление присоединения по правилу Марковникова, т. е. водород идет к наиболее гидрированному углероду, а хлор — к менее гидрированному.

При гидрохлорировании обычно протекает побочная реакция полимеризации ненасыщенных веществ, также катализируемая MCl_3 :



Образуются жидкие низкомолекулярные полимеры, выход которых растет при повышении температуры (рис. 44). Снижению его способствуют относительно низкая температура и избыток HCl, который обеспечивает, кроме того, более полное превращение органического реагента.

Получаемые продукты. Наиболее ценным из них является *этилхлорид* $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, представляющий собой при нормальных условиях газ (т. конд. $+12,3^\circ\text{C}$). Его получают присоединением HCl к этилену при катализе AlCl_3 ; побочно образуются низшие полимеры. Этилхлорид широко применяют как этилирующий агент при производстве диэтилдихлорсилана $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, тетра-

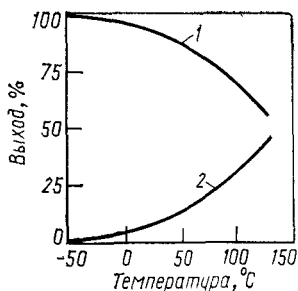
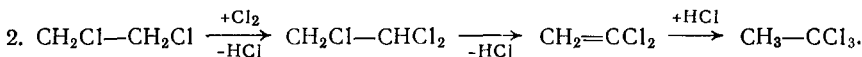
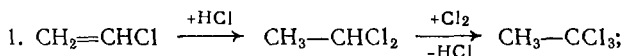


Рис. 44. Температурная зависимость выхода этилхлорида (1) и полимеров этилена (2) при гидрохлорировании этилена в присутствии хлорида алюминия

этилсвинца $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, этилмеркаптана $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ и этилцеллюлозы, а также для местной анестезии в медицине.

Аналогично из этилена и HBr получают *этилбромид* $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Это — жидкость (т. кип. $38,4^\circ\text{C}$), которую применяют для приготовления раствора тетраэтилсвинца, добавляемого к моторным топливам для повышения их октанового числа.

Другие процессы гидрохлорирования связаны с производством ценного растворителя — *метилхлороформа*, о котором уже говорилось раньше. В одном из методов его получения исходят из *винилхлорида*, который гидрохлорируют в 1,1-дихлорэтан (этилиденхлорид) CH_3CHCl_2 (жидкость; т. кип. $57,3^\circ\text{C}$) и хлорируют последний радикально-цепным путем в метилхлороформ. В другом методе исходят из 1,2-дихлорэтана через промежуточные стадии образования 1,1,2-трихлорэтана, винилиденхлорида и гидрохлорирования последнего в метилхлороформ:



Оба процесса можно комбинировать, используя 1,1,2-трихлорэтан, побочно образующийся при хлорировании 1,1-дихлорэтана для получения метилхлороформа.

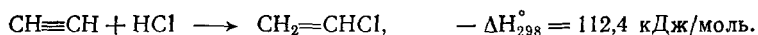
Технология процесса. Чтобы сместить равновесие в нужную сторону и подавить побочные реакции полимеризации, ведут гидрохлорирование при низких или умеренных температурах (от -10 до $30-40^\circ\text{C}$); избыток HCl составляет 3—5 %. При гидрохлорировании этилена и винилхлорида используют наиболее удобный способ взаимодействия двух газов — их барботирование через жидкий продукт реакции (аналогично взаимодействию олефинов с хлором). Газы растворяются в жидкости, содержащей катализатор, и реагируют в этом растворе. При этом для синтеза хлорэтана, чтобы сохранить его в жидком состоянии, требуется низкая температура или повышенное давление. При гидрохлорировании винилиденхлорида, который является низкокипящей жидкостью, его барботируют через раствор.

Процесс осуществляют в реакторах типа барботажных колонн, причем схема реакционного узла аналогична изображенному на рис. 41, а. Из отходящего газа после холодильника отделяют конденсат, а избыточный хлорид водорода направляют на абсорбцию водой. Жидкий продукт, стекающий через боковой перелив колонны, нейтрализуют щелочью и перегоняют. В слу-

чае синтеза хлорэтана кроме описанной схемы возможна и другая (см. рис. 41, б), когда выделяющееся тепло отводится только обратным конденсатором за счет испарения продукта в реакторе. Из-за высокой летучести хлорэтана его необходимо извлекать из отходящего газа (абсорбцией или адсорбцией).

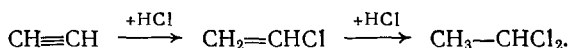
Гидрохлорирование по $C \equiv C$ -связям

Реакция присоединения хлорида водорода к ацетиленовым углеводородам типична для соединений с тройной связью:



По своей экзотермичности она почти в два раза превосходит реакцию гидрохлорирования олефинов. Подобно последней, она в некоторой степени обратима, но при умеренных температурах равновесие почти полностью смещено вправо. Так, константы равновесия при образовании винилхлорида равны $8 \cdot 10^4$ при $200^{\circ}C$ и $7 \cdot 10^2$ при $300^{\circ}C$.

Присоединение HCl к ацетилену протекает последовательно — с образованием винилхлорида и 1,1-дихлорэтана:



Поэтому гидрохлорирование ацетилена и его гомологов проводят в присутствии селективных катализаторов, ускоряющих только первую стадию присоединения. Для этой цели оказались эффективными соли двухвалентной ртути и одновалентной меди. Из солей двухвалентной ртути применяют сулему $HgCl_2$. Кроме основной реакции она сильно ускоряет и гидратацию ацетилена с образованием ацетальдегида. По этой причине, а также из-за дезактивирования сулемы в солянокислых растворах ее используют в газофазном процессе при $150\text{—}200^{\circ}C$, применяя возможно более сухие реагенты. При этом побочно образуются ацетальдегид (за счет небольшой примеси влаги) и 1,1-дихлорэтан, но выход последнего не превышает 1 %.

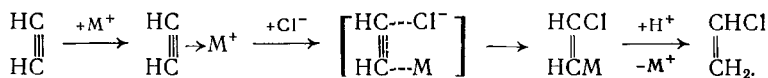
Для жидкофазного гидрохлорирования пригодна соль одновалентной меди, так как она не дезактивируется и мало ускоряет взаимодействие ацетиленовых соединений с водой. Катализатор представляет собой раствор Cu_2Cl_2 в соляной кислоте, содержащей хлорид аммония.

В присутствии Cu_2Cl_2 развивается побочный процесс димеризации ацетилена, приводящий к винилацетилену:



Чтобы подавить эту реакцию, параллельную синтезу хлорпроизводного, необходима высокая концентрация HCl и потому катализатор должен быть растворен в концентрированной соляной кислоте. В ходе процесса непрерывно «укрепляют» кислоту, подавая хлорид водорода для компенсации его расхода на гидрохлорирование.

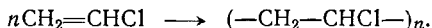
Каталитическое действие солей ртути и меди на реакцию гидрохлорирования объясняют образованием координационных комплексов, в которых ацетилен активируется и взаимодействует с хлор-анионами, причем промежуточно получают переходные состояния с металл-углеродной связью или настоящие металл-органические соединения, быстро разлагаемые кислотой:



Ввиду одновременного образования менее или вообще не активных комплексов с HCl (или хлор-анионами) образование винилхлорида в газовой фазе описывается таким кинетическим уравнением:

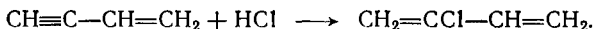
$$r = k(p_{\text{C}_2\text{H}_2}p_{\text{HCl}})/(1 + bp_{\text{HCl}}).$$

Получаемые продукты. Винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (бесцветный газ, т. конд. — 13,9°C) уже встречался в предыдущем тексте. Это — один из важнейших мономеров, широко применяемый для получения разнообразных полимерных материалов. При полимеризации в присутствии пероксидов он дает поливинилхлорид:



Он служит также промежуточным продуктом для синтеза 1,1,2-трихлорэтана, винилиденхлорида, метилхлороформа.

Хлоропрен $\text{CH}_2=\text{CClCH}=\text{CH}_2$ (жидкость; т. кип. 59,4°C) получают в промышленности жидкофазным гидрохлорированием винилацетилена при 40—60°C в присутствии Cu_2Cl_2 .



Хлоропрен — ценный мономер для производства синтетического каучука, отличающегося повышенной маслостойкостью.

Производство винилхлорида из ацетилена. Промышленный синтез винилхлорида из ацетилена и хлорида водорода представляет собой газофазный гетерогенно-каталитический процесс. Катализатор готовят, пропитывая активный уголь водным раствором сулемы, с последующей сушкой. В полученном катализаторе содержится 10 % (масс.) HgCl_2 . Ввиду сильной токсичности сулемы и взрывоопасности ацетилена предъявляются жесткие требования в отношении техники безопасности и охраны труда.

Смесь ацетилена и хлорида водорода пропускают через реакционное пространство, заполненное твердым катализатором. Исходные вещества должны быть сухими, чтобы не происходило чрезмерного образования ацетальдегида и излишней коррозии аппаратуры. Хлорид водорода берут в небольшом избытке по отношению к ацетилену (5—10 %), что увеличивает степень конверсии ацетилена. Оптимальной температурой считается 160—180°C, когда процесс идет достаточно быстро и в то же время не происходит чрезмерного уноса сулемы, имеющей значительную летучесть. При постепенной потере сулемы и сниже-

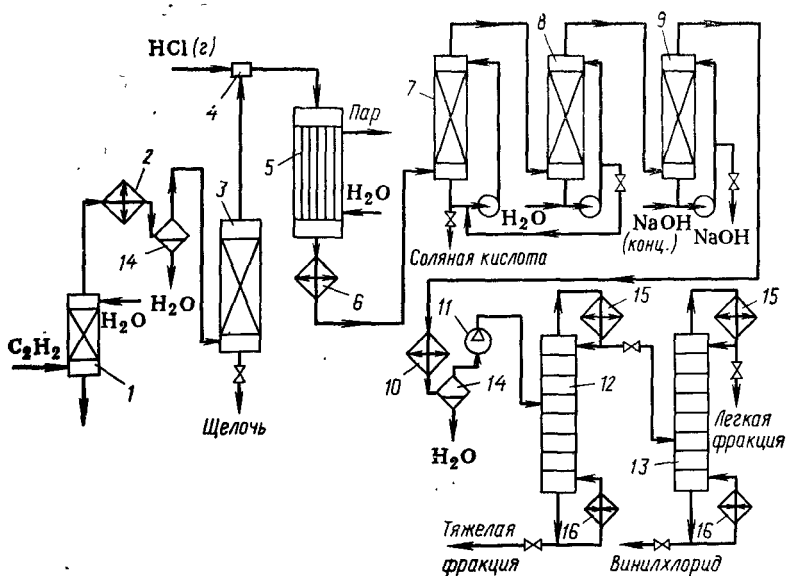


Рис. 45. Технологическая схема получения винилхлорида гидрохлорированием ацетилена:

1 — огнепреградитель; 2, 6, 10 — холодильники; 3 — осушительная колонна; 4 — смеситель; 5 — реактор; 7—9 — скрубберы; 11 — компрессор; 12, 13 — ректификационные колонны; 14 — сепаратор; 15 — дефлегматоры; 16 — кипятильники

нии активности контакта повышают температуру до 200—220 °С.

Вследствие высокой экзотермичности проводят процесс в трубчатых аппаратах: в трубах находится катализатор и движется газовая смесь, а в межтрубном пространстве циркулирует охлаждающий агент. В качестве хладагента можно использовать органические теплоносители, воду или водный конденсат, кипящий под некоторым давлением, что позволяет утилизировать тепло реакции для получения пара.

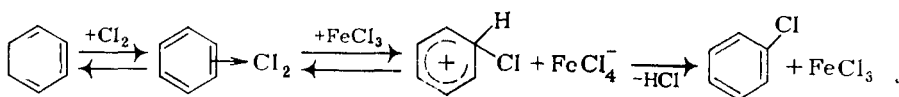
Технологическая схема производства представлена на рис. 45. Очищенный ацетилен проходит огнепреградитель 1 и осушается вначале за счет конденсации влаги в рассольном холодильнике 2, а затем твердой щелочью в колонне 3. В смесителе 4 он смешивается с сухим хлоридом водорода и поступает в трубчатый реактор 5. Степень конверсии ацетилена составляет 97—98 %, причем реакционные газы содержат 93 % винилхлорида, 5 % HCl, 0,5—1,0 % C₂H₂ и по 0,3 % ацетальдегида и 1,1-дихлорэтана. Они уносятся с собой пары сулемы. Газ охлаждается в холодильнике 6 и очищается от сулемы и HCl последовательно в скрубберах 7, 8 и 9 20 %-й соляной кислотой, водой и циркулирующей щелочью. После этого газ осушают в рассольном холодильнике 10 и сжимают компрессором 11 до 0,7—0,8 МПа. Смесь последовательно разделяют в ректификационных колоннах 12 и 13, отделяя вначале тяжелый остаток (1,1-дихлорэтан), а затем легкий погон (ацетилен, остатки ацетальдегида).

Рассмотренный метод синтеза как для винилхлорида, так и для хлоропрена в настоящее время мало перспективен, хотя существующие установки еще эксплуатируются. Причиной этого является применение дорогостоящего ацетилена, что при получении винилхлорида дополняется высокой токсичностью сулемы, а при синтезе хлоропрена — низким выходом продукта. Другие методы производства этих веществ изложены ниже.

Хлорирование ароматических соединений в ядро

Ранее были рассмотрены реакции радикально-цепного хлорирования ароматических соединений (замещение в боковую цепь и присоединение по $C_{ар}-C_{ар}$). Замещение в ядро происходит в присутствии катализаторов ионных реакций, когда оно становится практически единственным направлением хлорирования ароматических соединений.

Катализаторами хлорирования в ядро, как и присоединения хлора и HCl к олефинам, являются апротонные кислоты, из которых практическое значение приобрел наиболее дешевый $FeCl_3$. Для этой цели применяют и железо, в ходе реакции генерирующее $FeCl_3$. В присутствии катализаторов, в отличие от высокотемпературного радикально-цепного хлорирования, реакция имеет электрофильный механизм и протекает через образование π - и σ -комплексов:

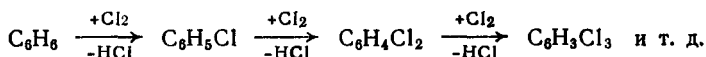


Другое объяснение состоит в предварительном образовании комплекса $Cl \rightarrow ClFeCl_3$, в котором один из атомов хлора приобретает высокую электрофильность. Оба механизма дают одинаковое уравнение скорости, подтвержденное экспериментально:

$$r = k [FeCl_3] [ArH] [Cl_2].$$

В согласии с этим, влияние заместителей в ароматическом ядре различно. Электронодонорные группы (CH_3- , $HO-$), активируют ядро и направляют замещение преимущественно в *орто*- и *пара*-положения. Электроноакцепторные группы ($-NO_2$) дезактивируют ядро и направляют замещение предпочтительно в *мета*-положение. Наконец, атомы галогена, дезактивируя ядро, направляют следующий атом хлора большей частью в *орто*- и *пара*-положения. Хлорирование очень чувствительно к влиянию заместителей. Так, толуол хлорируется во много раз быстрее бензола, а фенол вступает в реакцию даже в отсутствие катализаторов.

Подобно другим реакциям заместительного хлорирования, процесс протекает по типу последовательно-параллельных превращений с замещением одного за другим имеющихся атомов водорода, пока не будет получен продукт исчерпывающего хлорирования:



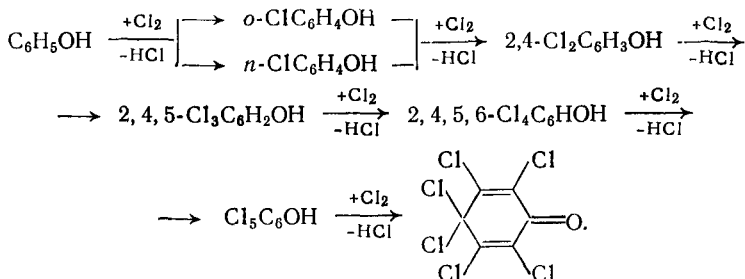
В этой системе реакций из-за дезактивирующего влияния хлора каждая последующая стадия протекает медленнее предыдущей, причем различие в их скоростях больше, чем при хлорировании парафинов (например, хлорбензол хлорируется в 8 раз медленнее бензола). Вследствие этого кривые состава продуктов, в общем подобные представленным на рис. 33, имеют более высокие максимумы образования промежуточных веществ, например 70—75 % для хлорбензола. Селективность процесса регулируют, как и при других реакциях заместительного хлорирования, изменяя соотношение хлора и ароматического соединения, но избыток последнего при получении монохлоридов невелик, достигая лишь 2—3-кратной величины. Его можно еще больше снизить, если побочные продукты находят квалифицированное применение. При получении полихлорированных соединений, наоборот, используют избыток хлора.

Получаемые продукты. Хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (жидкость; т. кип. 132°C) получают хлорированием бензола с побочным образованием дихлорбензолов. Применяют его как растворитель и промежуточный продукт для синтеза некоторых нитрохлорбензолов, хлоранилинов, нитрофенолов (раньше из хлорбензола получали фенол и известный инсектицид ДДТ). Дихлорбензолы $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, побочно образующиеся при производстве хлорбензола, представляют собой смесь 40 % *орто*-, 55 % *пара*- и 5 % *мета*-изомеров. Из нее кристаллизацией выделяют *п*-дихлорбензол (т. пл. 53°C), который служит инсектицидом. Остаток от кристаллизации является техническим *о*-дихлорбензолом, применяемым в качестве растворителя. Гексахлорбензол C_6Cl_6 (т. пл. 231°C) получают хлорированием любых хлоридов бензола. Он является фунгицидом и промежуточным продуктом для синтеза пентахлорфенола и соответствующего фенолята.

Хлорнафталины, а именно монохлорнафталин $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$ и смесь три- и тетрахлорнафталинов, получают хлорированием нафталина и применяют соответственно для приготовления этиловой жидкости и заменителя воска (под названием галовакс).

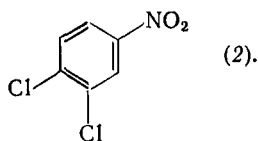
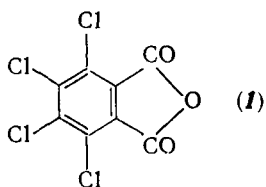
Совол представляет собой хлорированный бифенил с 4—5 атомами хлора в молекуле. Получают его хлорированием бифенила и довольно широко применяют как пластификатор полимеров, в качестве электроизоляции и смазочного масла, как консервант древесины.

При хлорировании фенола последовательно образуются следующие хлорфенолы:



Последнее вещество при гидролизе дает тетрахлорбензохинон (хлоранил), получаемый хлорированием трихлорфенолов в среде серной кислоты и применяемый в полимерных композициях. Пентахлорфенол получают хлорированием трихлорфенолов или щелочным гидролизом гексахлорбензола и применяют как промышленный антисептик, в особенности для консервации древесины. Для этой же цели, а также в качестве гербицида используют пентахлорфенолят натрия $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{ONa}$. 2,4-Дихлорфенол и 2,4,5-трихлорфенол получают хлорированием фенола. Они являются промежуточными продуктами для синтеза ценных гербицидов — продуктов их конденсации с солью монохлоруксусной кислоты (препараты 2,4-Д и 2,4,5-Т), имеющих общую формулу $\text{AgOCH}_2\text{COONa}$. Для этой же цели служит 2-метил-4-хлорфенол, получаемый хлорированием о-крезола.

Из других продуктов хлорирования ароматических углеводородов упомянем тетрахлорфталевый ангидрид (1) и 3,4-дихлорнитробензол (2):



Тетрахлорфталевый ангидрид получают из фталевого ангидрида и применяют для получения негорючих полимерных материалов. 3,4-Дихлорнитробензол, синтезируемый хлорированием *n*-хлорнитробензола, является промежуточным продуктом при синтезе гербицидов пропана и диурана.

Технология процесса. Рассматриваемые реакции всегда осуществляют в жидкой фазе, барботируя хлор через исходный реагент, в котором постепенно накапливаются образующиеся продукты. По технологии этот процесс объединяет некоторые черты радикально-цепного хлорирования в жидкой фазе и ионно-каталитического хлорирования олефинов. Его сходство с первым состоит в последовательном характере реакций, оформлении ре-

акционного узла и стадии переработки отходящего газа, а со вторым — в использовании электролитического хлор-газа, катализаторов в виде стальных брусьев (или колец) или FeCl_3 и оформлении стадии переработки жидкой реакционной массы.

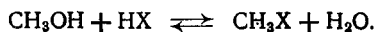
Подготовка сырья состоит в осушке хлор-газа серной кислотой и осушке органического реагента азеотропным методом или другими способами.

Процесс хлорирования осуществляют периодически или непрерывно, причем в обоих случаях очень важен способ отвода большого количества тепла. Раньше считалось, что хлорирование бензола следует проводить при возможно низкой температуре, и тепло отводили за счет охлаждения реакционной смеси водой, что лимитировало производительность аппарата. Затем нашли, что температура не оказывает существенного влияния на состав продуктов, и процесс стали проводить при $70\text{--}100^\circ\text{C}$, отводя тепло более эффективным способом — за счет испарения избыточного бензола при помощи обратного конденсатора. Такой же метод применяют для хлорирования более высококипящих веществ, когда процесс ведут в растворе легкокипящего растворителя (например, в растворе 1,2-дихлорэтана). В этих случаях оформление реакционного узла аналогично изображенному на рис. 36, в, причем для подавления побочных реакций более глубокого хлорирования целесообразно секционировать колонну тарелками. Хлорирование некоторых высококипящих веществ (фенол, нафталин) проводят, однако, и в жидкой массе или в расплаве веществ без применения растворителя. Тогда тепло отводят при помощи внутренних или выносных холодильников, используя для периодического и непрерывных процессов реакционные узлы, подобные изображенным на рис. 37, а и б. При введении нескольких атомов хлора и происходящих при этом снижении скорости реакции и повышении температуры плавления смеси постепенно увеличивают температуру реакции до $150\text{--}180^\circ\text{C}$.

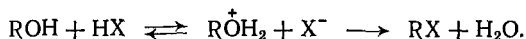
Переработка отходящего газа состоит в улавливании летучих хлорорганических веществ (путем охлаждения или абсорбции) и утилизации HCl с получением концентрированной соляной кислоты. Оформление этого узла аналогично изображенному на рис. 38. Переработка жидких продуктов заключается в нейтрализации HCl и катализатора водой и водной щелочью, после чего продукты выделяют перегонкой или кристаллизацией.

Галогенирование кислород- и азотсодержащих соединений

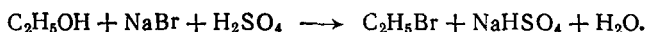
Гидрогалогенирование спиртов состоит в замещении OH -группы на атомы хлора или брома. Оно происходит при действии на спирты HCl (или HBr) по обратимой экзотермической реакции:



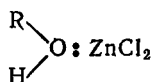
В случае третичных, вторичных и высших первичных спиртов реакцию можно проводить в жидкой фазе без катализаторов, смещая равновесие за счет отгонки воды или хлорпроизводного. Механизм реакции состоит в протонировании спирта и последующем нуклеофильном замещении группы $+OH_2$:



В других случаях, особенно для низших первичных спиртов, требуются катализаторы, играющие иногда и роль водоотнимающих средств, смещая равновесие вправо. Так, для получения этилбромида используют концентрированную серную кислоту, которая одновременно генерирует HBr из бромида натрия:



Для жидкофазных процессов иногда используют насыщенный раствор $ZnCl_2$ в соляной кислоте, а для газофазных — $ZnCl_2$ на пористых носителях. Роль хлорида цинка как апротонной кислоты состоит в непосредственном активировании молекулы спирта

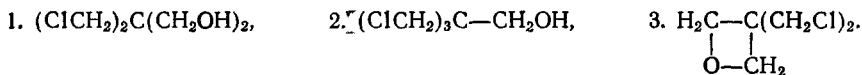


или в образовании сильной кислоты H_2ZnCl_4 , протонирующей спирт.

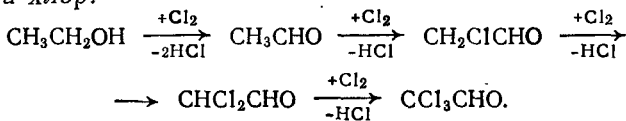
Наиболее многотоннажный продукт, получаемый гидрохлорированием спиртов, — *хлорметан* CH_3Cl , о котором уже говорилось раньше. Его производят из безводного HCl и метанола в газовой фазе с гетерогенным катализатором ($ZnCl_2$ на силикагеле или на пемзе) при $200\text{--}350^\circ C$, применяя для смещения равновесия 20—50 % -й избыток HCl . Реакцию проводят в трубчатом или адиабатическом реакторе с неподвижным слоем гетерогенного катализатора. Продукты реакции, состоящие из непревращенных реагентов, CH_3Cl , H_2O и побочно образующегося диметилового эфира, охлаждают; при этом из них конденсируются соляная кислота и метанол. Последний отгоняют и возвращают на реакцию. Газообразную смесь очищают от метанола и HCl водой и водной щелочью. Затем хлорметан очищают от диметилового эфира концентрированной серной кислотой, нейтрализуют, сушат и конденсируют под давлением. Для синтеза хлорметана этот метод является преобладающим и более экономичным, чем хлорирование метана.

Кроме упоминавшегося *этилбромида*, а также *метилбромида* CH_3Br гидрогалогенированием спиртов иногда получают некоторые высшие хлоралканы и хлоргидрины многоатомных спиртов. Из последних особенно интересны дихлоргидрин пентаэритрита (1) и трихлоргидрин пентаэритрита (2), которые получают из безводного HCl и пентаэритрита в присутствии

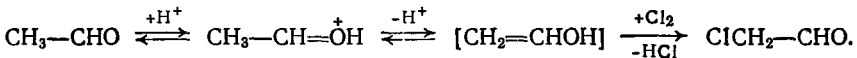
уксусной кислоты; их применяют для получения мономера бис(хлорметил)оксациклобутана (3):



Хлорирование спиртов, альдегидов и кетонов. При хлорировании спиртов свободным хлором первоначально происходит окисление спирта в альдегид или кетон, после чего протекает последовательное замещение атомов водорода в алкильной группе на хлор:



Если исходным реагентом является альдегид или кетон, то реакция сводится к замещению атомов водорода, находящихся при углеродном атоме, соседнем с карбонильной группой. Скорость хлорирования карбонильных соединений пропорциональна их концентрации, не зависит от концентрации хлора и ускоряется кислотами, в частности образующимися HCl . Это дало основание полагать, что лимитирующей стадией является енолизация, за которой следует быстрое взаимодействие с хлором:



Из продуктов хлорирования спиртов, альдегидов и кетонов небольшое значение имеют 1,1,3-трихлорацетон и гексахлорацетон, а наиболее важным продуктом является хлораль CCl_3CHO . Эту жидкость (т. кип. $97,8^\circ\text{C}$) применяют для производства ряда ценных пестицидов, особенно трихлорацетата натрия и хлорофоса.

В промышленности его получают хлорированием этанола, причем первые стадии протекают с высокой скоростью, а заключительная — сравнительно медленно. В связи с этим при периодическом процессе постепенно повышают температуру от 40 до 80—90°C. При непрерывном синтезе ведут процесс в каскаде из двух барботажных колонн с противотоком газа и жидкости (рис. 46). В первую колонну 1, где охлаждением поддерживают температуру 55—

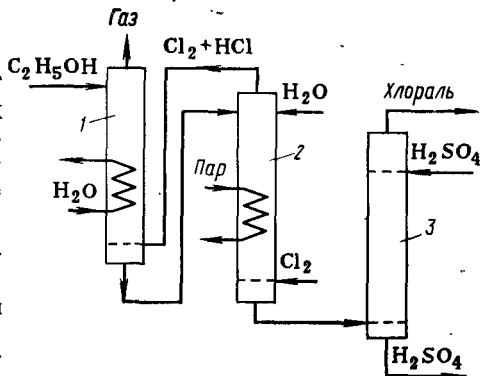


Рис. 46. Реакционный узел для получения хлораля:

1, 2 — реакционные колонны; 3 — промывная колонна

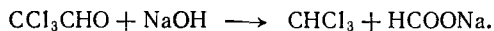
65°C, подают спирт и смесь хлора с HCl после второй ступени. Жидкость, содержащая смесь хлорацетальдегидов, их ацеталей и полуацеталей, перетекает во вторую колонну, работающую при 90°C, куда подают хлор и воду. Назначение воды — гидролиз ацеталей, что обеспечивает более полное использование спирта.

Продукт, получаемый после второй колонны, представляет собой смесь хлоральгидрата, полуацетала хлорала и соответствующих производных дихлорацетальдегида. Его обрабатывают концентрированной серной кислотой, разрушая гидраты и ацетали с образованием свободного хлорала:



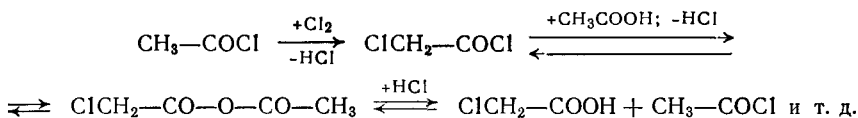
Хлораль отстаивают от серной кислоты и перегоняют, возвращая легкую фракцию, содержащую дихлорацетальдегид, на хлорирование. Полученный продукт имеет чистоту 97—98 %.

Хлораль при действии щелочей разлагается на хлороформ и соль муравьиной кислоты:

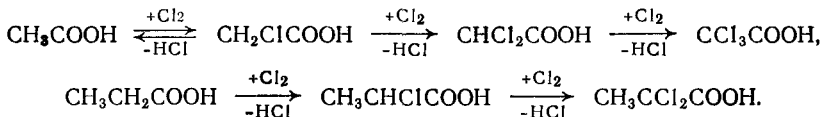


На этом был основан способ получения хлороформа из этанола и гипохлорита кальция, который теперь уже не представляет интереса.

Синтез производных кислот. Хлоркарбоновые кислоты алифатического ряда обычно получают хлорированием карбоновых кислот. Эта реакция катализируется веществами (PCl_3 , хлориды серы), способными давать с карбоновыми кислотами ангидриды и хлорангидриды, которые также являются катализаторами. Их влияние объясняют тем, что, в отличие от самих кислот, хлорангидриды достаточно быстро взаимодействуют с хлором, и за счет образования и расщепления ангидридов образуются хлоркарбоновые кислоты:



Реакция сопровождается образованием последовательных продуктов замещения при углеродном атоме, соседнем с карбоксильной группой:



Состав продуктов, как обычно, регулируют, изменяя соотношение хлора и карбоновой кислоты, что облегчается сильным замедлением последующих стадий хлорирования. Реакцию проводят, барботируя хлор-газ через жидкую массу кислоты и ка-

тализатора при температуре, постепенно повышающейся от 100 до 150—170°C.

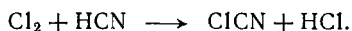
Монохлоруксусную кислоту ClCH_2COOH (кристаллическое вещество) получают хлорированием ледяной уксусной кислоты с уксусным ангидридом в качестве катализатора. Выпускают в виде свободной кислоты или натриевой соли и применяют для производства гербицидов типа хлорфеноксиацетатов $\text{AgOCH}_2\text{COONa}$, а также карбоксиметилцеллюлозы $\text{Целл. CH}_2\text{COONa}$.

Трихлоруксусная кислота CCl_3COOH в виде ее натриевой соли является ценным гербицидом. Ввести три атома хлора в молекулу уксусной кислоты трудно, поэтому трихлоруксусную кислоту получают в промышленности окислением хлораля азотной кислотой:

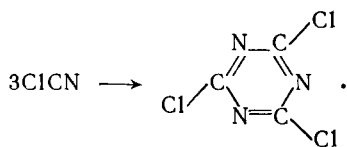


Дихлорпропионовую кислоту $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COOH}$ получают хлорированием пропионовой кислоты при катализе PCl_3 и фенолом. В виде натриевой соли она является широко применяемым гербицидом.

Хлорциан ClCN (газ с резким запахом; т. конд. 12,6°C) является хлорангидридом циановой кислоты (HOCN) и в щелочной среде гидролизует в ее соли. В нейтральной водной среде он стабилен, а в присутствии кислот полимеризуется. Его получают в промышленности хлорированием синильной кислоты в водном растворе:



Хлорциан — наиболее летучий компонент смеси и его непрерывно отгоняют из реакционной массы, конденсируют и осушают, поскольку примесь воды вызывает его полимеризацию при хранении. Хлорциан применяют для производства цианурхлорида путем циклотримеризации в присутствии кислотных катализаторов:

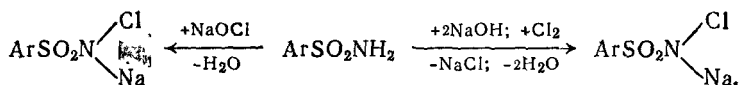


Цианурхлорид (кристаллическое вещество; т. пл. 146°C) получают по этой реакции в газовой или жидкой фазе. В первом случае процесс ведут при 400°C в трубчатых реакторах с активным углем в качестве катализатора; для жидкофазной реакции используют катализ соляной кислотой или хлорным железом при 300°C и 4 МПа. Цианурхлорид применяют главным образом для синтеза гербицидов триазинового ряда (симазин, пропазин).

Хлорирование по атому азота. До сих пор нам встречались только те реакции, при которых хлор связывается с атомами углерода (С-хлорирование). Однако имеются превращения, ведущие к образованию связей N—Cl (N-хлорирование). К этому

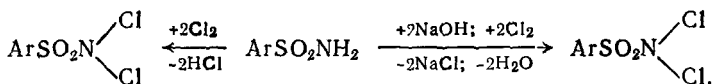
способны амиды кислот, причем получаемые при их хлорировании хлорамиды носят не совсем верное название хлораминов. Они содержат активные атомы хлора и получили широкое распространение как мягкие дезинфицирующие и отбеливающие средства. Наибольшее значение имеют хлорамиды арилсульфокислот.

Монохлорамины Б и Т представляют собой моносодовые соли монохлораминов бензол- или толуолсульфокислот. Их получают, обрабатывая бензол- или толуолсульфамиды гипохлоритом натрия, или при взаимодействии щелочных растворов этих сульфамидов с хлором в водной среде:



Образовавшиеся монохлорамины кристаллизуют и получают в чистом виде. Они растворимы в воде и применяются в виде 0,5—5 %-х водных растворов.

Дихлорамины Б и Т являются дихлорамидами бензол- или толуолсульфокислот. Их получают хлорированием водной суспензии сульфамидов или щелочных растворов сульфамидов:



Дихлорамины осаждаются в кристаллическом виде; их затем отфильтровывают и осушают. Они не растворяются в воде и применяются в виде растворов в органических растворителях.

К хлорированию по атому азота способны также карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и меламина. Полученный из меламина при хлорировании *гексахлормеламин* имеет высокое содержание активного хлора и является эффективным дезинфицирующим препаратом.

СОЧЕТАНИЕ ПРОЦЕССОВ ХЛОРИРОВАНИЯ

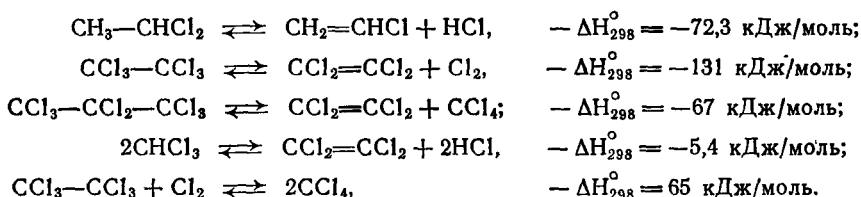
Все рассмотренные выше синтезы являются классическими в химии и технологии хлорирования, сравнительно давно известными и внедренными в промышленную практику процессами. Однако некоторые из них имеют ряд недостатков, что и вызвало разработку новых комбинированных и совмещенных процессов хлорирования, основанных на реакциях термического или термокаталитического расщепления хлорпроизводных и окислительного хлорирования.

Их появление было обусловлено стремлением удешевить получаемую продукцию следующими путями: 1) заменой химических реагентов (щелочи) для отщепления HCl термическим

дегидрохлорированием; 2) заменой более дорогостоящего органического сырья, например ацетилена, на этилен и этан; 3) полным полезным использованием хлора, половина которого при замещающем хлорировании выделяется в виде HCl; 4) превращением побочно образующихся полихлоридов и других отходов в ценные хлорорганические продукты, что одновременно решает задачу охраны окружающей среды; 5) снижением капитальных вложений при комбинировании и совмещении реакций.

Процессы расщепления, их сочетание с процессами хлорирования

Термодинамика, механизм и кинетика реакций расщепления. Из реакций расщепления хлорпроизводных наибольшее значение имеют следующие превращения:



Большинство их в той или иной степени эндотермичны, и только последняя реакция хлоролиза протекает с выделением тепла. Зависимости изменения энергии Гиббса для некоторых реакций дегидрохлорирования от температуры представлены на рис. 47. Видно, что изменение знака энергии происходит для этих реак-

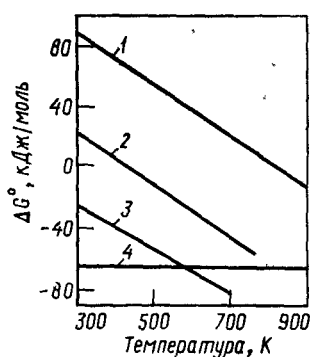
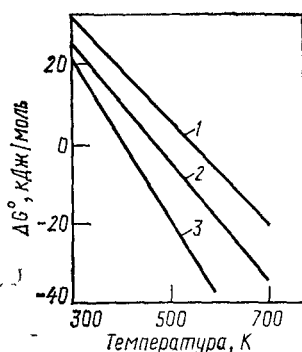


Рис. 47. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для реакций дегидрохлорирования:

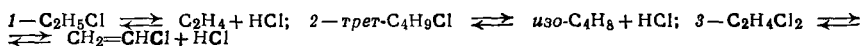
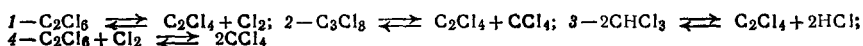
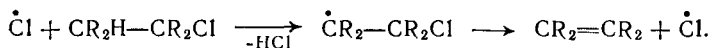


Рис. 48. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для реакций расщепления хлорпроизводных:



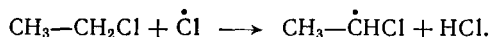
ций при ≈ 500 К, а выше этой температуры отщепление HCl становится преобладающим. Термодинамическая способность к данной реакции возрастает при удлинении углеродной цепи и нахождении хлора при вторичном и особенно при третичном углеродном атоме, а также у полихлоридов с несколькими атомами хлора при одном атоме углерода. Для остальных реакций расщепления зависимость изменения энергии Гиббса от температуры более сложна (рис. 48). Реакция дехлорирования начинает преобладать над присоединением хлора при ≈ 800 К, пиролиз перхлорпроизводных по углерод-углеродной связи возможен уже при 400—450 К, т. е. при температуре, значительно более низкой, чем для углеводородов. В отличие от этого, конденсация полихлоридов с отщеплением HCl и реакция хлоролиза термодинамически возможны при всех температурах.

Несмотря на эти термодинамические соотношения, все рассматриваемые реакции протекают с достаточно большой скоростью только при высокой температуре (400—600°C) и имеют в этих условиях радикально-цепной механизм. Зарождение цепи осуществляется путем разрыва связи C—Cl в молекуле галогенопроизводного, но в присутствии хлора энергетически более выгодно зарождение цепи с расщеплением более слабой связи Cl—Cl. Следовательно, хлор является инициатором этих процессов, что нередко используют для их ускорения или для снижения температуры реакции. Продолжение цепи при дегидрохлорировании происходит таким образом:



В отсутствие хлора эта реакция имеет первый порядок по хлорпроизводному ($r = k p_{\text{RCl}}$), а при иницировании хлором — от 0,5 до 1,0 по хлорпроизводному и 0,5 по хлору ($r = k p_{\text{Cl}_2}^{0.5} p_{\text{RCl}}^{0.5-1}$) что соответствует квадратичному обрыву цепи. Лимитирующая стадия для разных хлорпроизводных, видимо, меняется в зависимости от их строения.

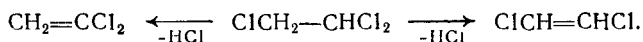
Некоторые хлорпроизводные дегидрохлорируются термическим путем очень медленно и по молекулярному механизму. Это относится к хлорэтану, 1,1-дихлорэтану и подобным соединениям, образующим при атаке атомом хлора свободные радикалы, от которых хлор не может отщепиться, например:



Такие соединения лучше расщепляются по ионному механизму, осуществимому в присутствии катализаторов типа апротонных кислот (хлориды металлов, пемза, силикагель).

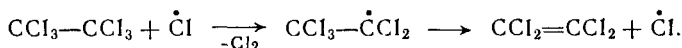
Направление отщепления HCl определяется правилом Зайцева, согласно которому атом водорода преимущественно удаляется от менее гидрированного углеродного атома. Так, из 1,1,2-трихлорэтана получается главным образом винилиденхлор-

рид, но образуется и значительное количество 1,2-дихлорэтилена:

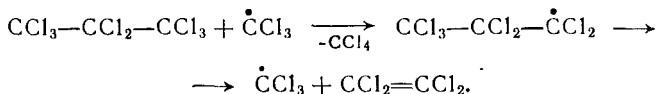


В этом отношении термическое отщепление HCl идет менее селективно, чем под действием щелочей.

Реакция дехлорирования имеет такой механизм:

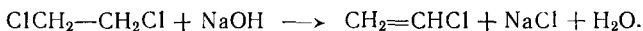


При крекинге цепь ведет перхлоралкильный радикал:



Более сложен механизм реакций конденсации и хлоролиза. Все они также ускоряются гетерогенными контактами (активный уголь, пемза), но их роль остается неясной.

Технология процессов. Интерес к термическому дегидрохлорированию был вызван возможностью замены прежнего метода отщепления HCl при помощи щелочей в производстве хлоролефинов, например при получении винилхлорида из 1,2-дихлорэтана:



Этот способ еще сохранился для получения винилиденхлорида, три- и тетрахлорэтиленов, но он имеет ряд недостатков: большой расход щелочи, потери хлора (в виде соли), образование значительного количества сточных вод. Термическое дегидрохлорирование устранило эти недостатки и позволило получать хлоролефины более экономичным способом: $\text{C}_2\text{H}_{n+1}\text{Cl}_{5-n} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_n\text{Cl}_{4-n} + \text{HCl}$. Этим путем производят винилхлорид, о котором говорилось раньше, а также следующие хлоролефины.

Винилиденхлорид $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ является легко полимеризующейся жидкостью (т. кип. $31,7^\circ\text{C}$). Производят его в относительно небольших масштабах из 1,1,2-трихлорэтана отщеплением HCl при помощи $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (известкового молока) или термическим путем. Применяют как мономер и для получения метилхлороформа. При термическом отщеплении HCl от 1,1,2-трихлорэтана получают также с выходом 35—45 % *цис*- и *транс*-1,2-дихлорэтилены $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ (жидкости; т. кип. 60,3 и $47,5^\circ\text{C}$). Их применяют в качестве низкокипящих растворителей и экстрагентов.

Трихлорэтилен $\text{HCl}=\text{CCl}_2$ (жидкость; т. кип. 87°C) широко применяют как пожаробезопасный и малотоксичный растворитель. Производят его из тетрахлорэтанов (из 1,1,2,2- или 1,1,1,2-изомеров) отщеплением HCl при помощи $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или термическим путем.

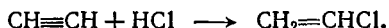
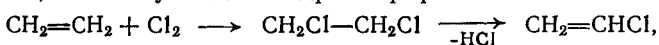
Тетрахлорэтилен (перхлорэтилен) $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ (т. кип. 121°C) является широко применяемым негорючим и малотоксичным

растворителем. Производят его из пентахлорэтана теми же способами.

Все перечисленные олефины получают теперь и другими путями, которые описаны ниже.

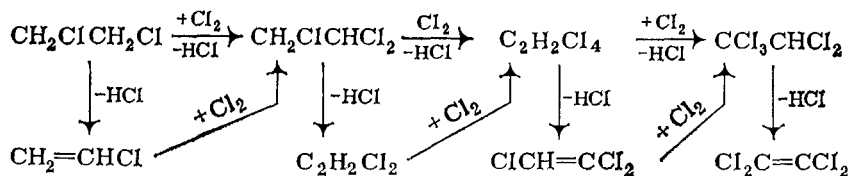
Термическое дегидрохлорирование осуществляют при температуре $\approx 500^\circ\text{C}$ (для 1,2-дихлорэтана) и $400\text{--}450^\circ\text{C}$ (для три-, тетра- и пентахлорэтанов) — чисто термически или в присутствии небольшого количества хлора (в качестве инициатора) и гетерогенных контактов. Ввиду эндотермичности процесс проводят в трубчатых реакторах, обогреваемых топочными газами, например, в трубчатой печи, как при пиролизе углеводородов. Такой способ для получения винилхлорида оказался соответственно на 30 и 14 % более экономичен, чем щелочное дегидрохлорирование 1,2-дихлорэтана и рассмотренное ранее гидрохлорирование ацетилена.

Производство винилхлорида удалось еще более удешевить путем комбинирования двух процессов его синтеза — из этилена и ацетилена, когда HCl , выделяющийся при пиролизе 1,2-дихлорэтана, используют для гидрохлорирования ацетилена:



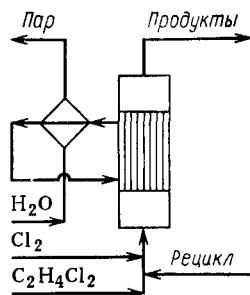
При этом половина ацетилена заменяется на менее дорогостоящий этилен, а хлорид водорода квалифицированно применяют в этом же процессе с полезным использованием почти всего исходного хлора. Этим себестоимость винилхлорида была снижена еще на 6—7 %.

Далее, для производства три- и тетрахлорэтиленов был разработан совмещенный процесс хлорирования и дегидрохлорирования. В нем вместо предварительного синтеза тетра- или пентахлорэтанов совместили в одном реакторе термическое хлорирование 1,2-дихлорэтана и отщепление HCl от хлорпроизводных:



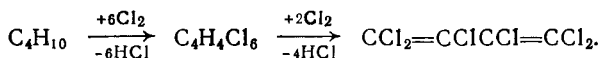
В зависимости от мольного соотношения хлора и 1,2-дихлорэтана получаются смеси разного состава, в том числе с преобладанием ди-, три- или перхлорэтиленов или с получением их в желаемом соотношении, причем другие продукты хлорирования можно возвращать на реакцию. В результате снизились капитальные затраты, а кроме того, тепло экзотермической реакции хлорирования эффективно используется для компенсации отрицательного теплового эффекта отщепления HCl . Такой совмещенный процесс можно осуществлять в пустотелом реакторе или

Рис. 49. Реакционный узел для совмещенного хлорирования и дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана с получением три- и тетрахлорэтиленов



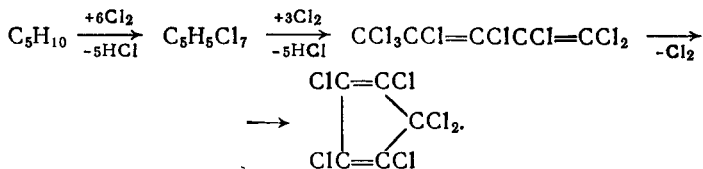
в аппарате с псевдооживленным теплоносителем, снимая избыточное тепло рециркуляцией недохлорированных веществ и тетрахлорэтилена или организуя охлаждение кипящим теплоносителем, который в котле-утилизаторе генерирует пар соответствующих параметров (рис. 49).

Аналогичные способы применяют для получения некоторых высших хлоролефинов. Гексахлорбутадиен-1,3 $\text{CCl}_2 = \text{CClCCl} = \text{CCl}_2$ применяют в качестве инсектицида. Его получают двухступенчатым процессом из *n*-бутана, *n*-бутенов или их смесей. Вначале их хлорируют в жидкой фазе радикально-цепным путем, получая продукт с брутто-формулой $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_6$. Затем в реакторе с псевдооживленным слоем гетерогенного контакта осуществляют совмещенное хлорирование и дегидрохлорирование этого продукта:



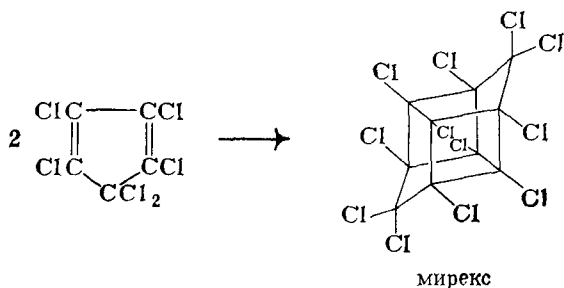
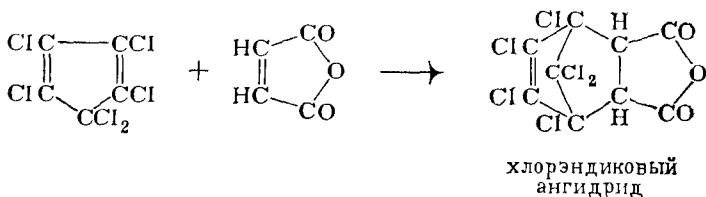
В последний реактор подавать прямо C_4 -фракцию оказывается невозможным ввиду слишком большого выделения тепла, чем и объясняется разделение процесса на две стадии.

Гексахлорциклопентадиен C_5Cl_6 получают двухступенчатым хлорированием цикlopentadiена или пентан-пентеновых фракций. Вначале по той же причине, как и в предыдущем случае, проводят жидкофазное хлорирование, получая продукт с приблизительной брутто-формулой $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_5$ или $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_7$. Затем в трубчатом аппарате или в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора (или теплоносителя) осуществляют совмещенный процесс хлорирования и отщепления HCl , при использовании пентан-пентеновой фракции дополняемый циклизацией продукта на одной из промежуточных стадий:



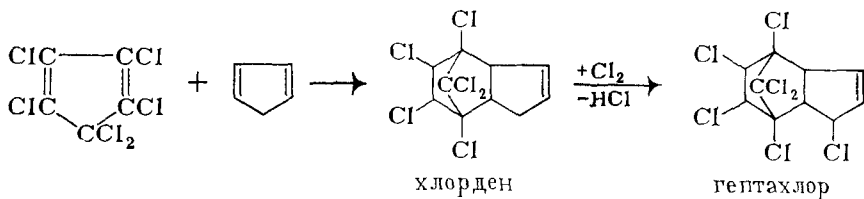
Гексахлорциклопентадиен — ценный промежуточный продукт. Из него диеновым синтезом с малеиновым ангидридом получают хлорэндиковый ангидрид, являющийся мономером для производства негорючих или самозатухающих полимеров. Димеризацией гексахлорциклопентадиена в присутствии хлорида алюминия

синтезируют вещество, называемое *мирекс*;



Мирекс применяют как инсектицид, пластификатор и антипиреновую добавку к различным полимерным материалам.

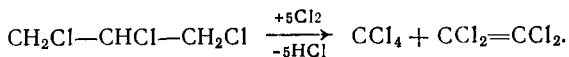
Гексахлорциклопентадиен является также основой многих других пестицидов, но большинство их оказалось непригодными из-за повышенной токсичности и способности накапливаться в живых организмах и почве. Исключение составляют немногие производные; из них упомянем *гептахлор*. Его получают диеновым синтезом с циклопентадиеном и последующим хлорированием образовавшегося хлордена при низкой температуре в присутствии катализатора:



Переработка хлорорганических отходов. Ранее упоминалось, что в процессах хлорирования часто образуются побочные органические продукты, не находящие квалифицированного применения. С целью создания безотходной технологии их предлагали сжигать, регенерируя HCl, но теряя весь углерод в виде CO₂. В последнее время разработаны более эффективные процессы, на которых основаны современные методы производства тетрахлорметана и тетрахлорэтилена.

Различные хлоралифатические отходы подвергают высокотемпературному хлорированию в газовой фазе. При этом из

соединений C_2 ранее рассмотренным путем совмещенного хлорирования и отщепления HCl образуется тетрахлорэтилен. При аналогичной переработке отходов C_3 и выше с этими реакциями дополнительно совмещают пиролиз по углерод-углеродной связи; это приводит к получению CCl_4 и C_2Cl_4 , например:



Побочно получают продукты конденсации (гексахлорбутadiен-1,3, гексахлорбензол), которые в этих условиях не подвергаются хлоролizu, и их уничтожают.

Технологическая схема производства тетрахлорметана и тетрахлорэтилена из хлорорганических отходов изображена на рис. 50. Смесь отходов подают в испаритель 1, где отделяются тяжелые продукты, направляемые на сжигание. Пары хлорорганических веществ смешивают с избытком хлора (10—15 % от стехиометрического) и подают в реактор 2. Последний выполнен в виде пустотелого футерованного аппарата, в котором может находиться псевдооживленный слой теплоносителя (кварцевый песок). Ввиду очень высокой экзотермичности суммарного процесса сьем избыточного тепла осуществляют, вводя в реактор рециркулирующий сырой продукт и поддерживая температуру 500—590 °С. Горячая парогазовая смесь из реактора попадает в «закалочную» колонну 3, где за счет орошения жидким конденсатом из водяного холодильника 4 температура снижается до 100—145 °С. Тяжелые продукты собирают в кубе и

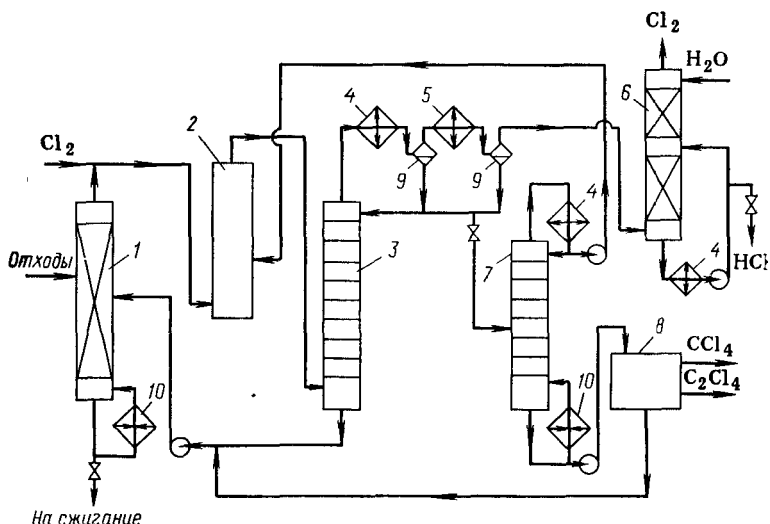


Рис. 50. Технологическая схема получения тетрахлорметана и тетрахлорэтилена из хлорорганических отходов:

1 — испаритель; 2 — реактор; 3 — «закалочная» колонна; 4, 5 — холодильники; 6 — абсорбер; 7 — колонна «сухой» нейтрализации; 8 — узел ректификации; 9 — сепараторы; 10 — кипятильники

возвращают в испаритель 1. Газовую смесь дополнительно охлаждают в рассольном холодильнике 5, отделяют от конденсата и подают в колонну 6 для адсорбции HCl водой с получением 30 %-й соляной кислоты и одновременного отделения хлора, который можно возвращать на реакцию или использовать для других целей.

Объединенный конденсат после холодильников 4 и 5 направляют в колонну 7. Там отгоняются растворенные в нем HCl и Cl₂ вместе с некоторой частью хлорорганических продуктов, которые возвращают в реактор 2 с целью съема избыточного тепла. Жидкие продукты из куба колонны 7 подвергают двухступенчатой ректификации, получая в виде дистиллятов тетрахлорметан и тетрахлорэтилен и возвращая остаток от перегонки в испаритель 1.

Различные хлорорганические отходы (в том числе тяжелые остатки от предыдущего способа переработки и циклические хлорорганические продукты, не поддающиеся газофазному расщеплению, а также кислородсодержащие соединения) можно подвергать хлоролizu в жидкой фазе при 550—600°C, 20 МПа и времени контакта ≈ 20 мин. При однократном проходе через пустотелый реактор, рассчитанный на работу при высоких давлении и температуре, образуются тетрахлорметан, гексахлорэтан, гексахлорбензол, а из кислородсодержащих соединений — фосген. После дросселирования смеси отделяют тяжелые продукты и возвращают их на реакцию, а из остальной смеси выделяют CCl₄, фосген, хлор (возвращаемый на реакцию) и безводный хлорид водорода.

Оба описанные метода переработки хлорорганических отходов разработаны сравнительно недавно, но уже получили большое практическое значение, так как решается проблема одновременного синтеза CCl₄ и C₂Cl₄.

Окислительное хлорирование и сочетание его с хлорированием

При всех ранее рассмотренных процессах заместительного хлорирования и расщепления хлорпроизводных всегда образуется HCl, который утилизируют в виде соляной кислоты или иногда применяют для гидрохлорирования. Однако эти пути утилизации HCl ограничены, в частности из-за недостаточной чистоты получаемой соляной кислоты и превышения ее общего производства над потреблением. Поэтому задача более полного использования хлора, замены его на HCl или устранения побочного образования HCl становилась все более важной для экономики хлорорганических производств. Она решается за счет реакции окислительного хлорирования (или оксихлорирования).

Окислительное хлорирование. В основе этого процесса лежит известная реакция Дикона:



Вследствие экзотермичности реакции ее равновесие смещается вправо при понижении температуры, но известные пока катализаторы на основе CuCl_2 позволяют работать только при 200—400°C. В этих же условиях протекают реакции хлорирования, а при совмещении обоих процессов в одном аппарате — окислительное хлорирование при помощи HCl и O_2 , которое становится необратимым:

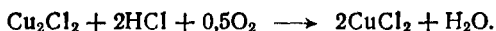
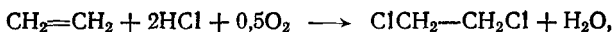


Кроме основной реакции происходят побочное окисление углеводорода кислородом, гидролиз хлорпроизводных водяным паром и дегидрохлорирование. По этой причине процесс можно использовать лишь для стабильных исходных веществ, прежде всего для метана, этилена, бензола и в меньшей степени для этана. Впервые он был применен для получения фенола через окислительное хлорирование бензола, но этот процесс Рашига потерял свое значение. Только в последнее время метод стали применять для синтеза низших алифатических хлорпроизводных.

При окислительном хлорировании метана происходят только реакции замещения, причем в зависимости от соотношения реагентов получают смеси разного состава (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4). При этом комбинируют прямое хлорирование метана с оксихлорированием за счет образующегося HCl , в результате хлор используется полностью, например:



При окислительном хлорировании этилена при 210—280°C происходит присоединение хлора по двойной связи, а не замещение. Для этого случая установлено, что хлорирование осуществляется не хлором, а непосредственно CuCl_2 , который регенерируется под действием HCl и O_2 :



Видимо, кислород окисляет Cu_2Cl_2 в оксихлориды меди(II), которые при помощи HCl переходят в CuCl_2 .

Катализаторы оксихлорирования готовят пропиткой носителей (пемза, корунд, алюмосиликат) солями с последующей сушкой. Их основным компонентом является хлорид меди(II), к которому для снижения летучести добавляют KCl , образующий с CuCl_2 комплексы. Предложены различные модификаторы, включая соединения редкоземельных элементов.

Важной особенностью процесса является его очень высокая экзотермичность, что делает необходимой организацию теплообмена в реакторе. Наиболее часто применяют реакторы с псевдооживленным катализатором; в них подают холодные реагенты, а излишек тепла снимают внутренним теплообменником за счет испарения водного конденсата с генерированием пара соответствующего давления. Используют и реакторы со стационарным

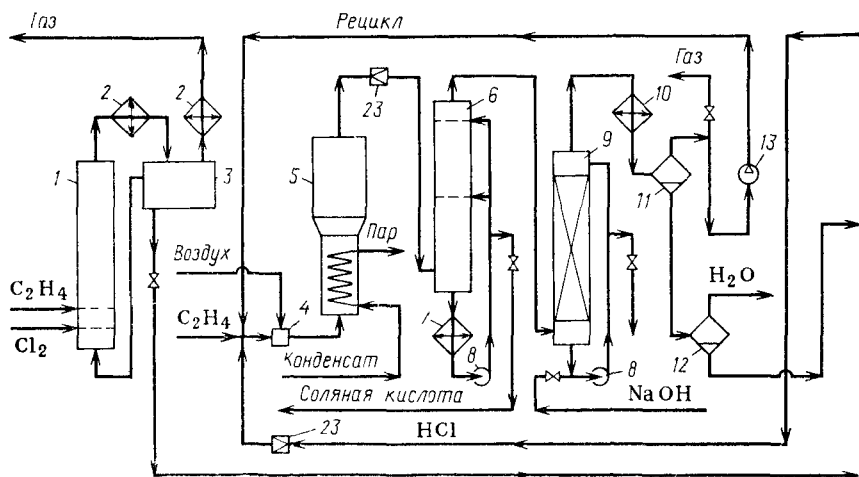
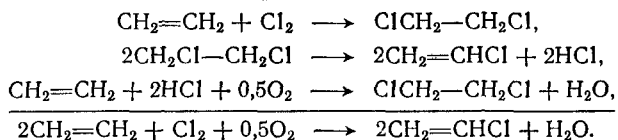


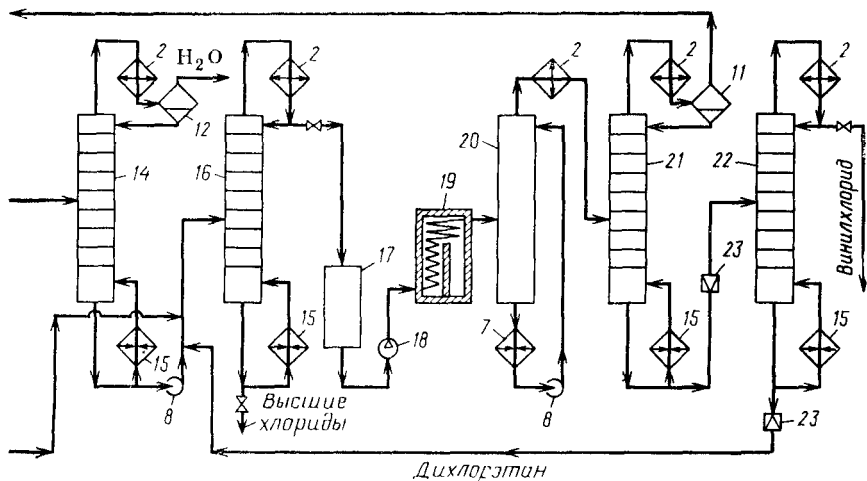
Рис. 51. Технологическая схема синтеза винилхлорида по комбинированно-1 — хлоратор; 2 — конденсаторы-холодильники; 3 — сборник; 4 — смеситель; 5 — реактор; льянный насос; 9 — скруббер; 11, 12 — сепараторы; 13 — компрессор; 14 — осушительность; 18 — насос; 19 — трубчатая печь; 23 — дроссельный вентиль

слоем катализатора; их выполняют в виде кожухотрубных аппаратов, описанных для гидрохлорирования ацетилена.

В качестве окислителя обычно используют воздух, причем для снижения объема аппаратуры и коммуникаций, а также для лучшего выделения продуктов работают при давлении 0,3—1,0 МПа. С той же целью рекомендовано применять в качестве окислителя технический кислород, что позволяет осуществить рециркуляцию непревращенных веществ. Кислород обычно берут в небольшом избытке ($\approx 5\%$) по отношению к стехиометрически необходимому для окисления HCl. Мольное соотношение HCl и органического реагента зависит от числа вводимых в молекулу атомов хлора. Степень конверсии HCl и кислорода достигает 80—90 %, причем 2—5 % исходного углеводорода сгорает в CO_2 .

Технология сбалансированного по хлору синтеза винилхлорида из этилена. Важнейшим из процессов, включающих окислительное хлорирование, является так называемый сбалансированный метод производства винилхлорида из этилена. Он является комбинацией трех процессов: прямого аддитивного хлорирования этилена в 1,2-дихлорэтан, термического дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана в винилхлорид и окислительного хлорирования этилена в 1,2-дихлорэтан с помощью HCl, образовавшегося при дегидрохлорировании:





му методу:

6, 20 — холодильники непосредственного смешения, 7, 10 — холодильники, 8 — циркуляционная колонна; 15 — кипятильники; 16, 21, 22 — ректификационные колонны; 17 — ем-

В результате из этилена, хлора и кислорода получается винилхлорид, причем хлор полностью расходуется и не образуется HCl . Этот метод вообще устраняет применение дорогостоящего ацетилена и в настоящее время является самым экономичным для синтеза винилхлорида: себестоимость получаемого мономера снижается на 25—30 % по сравнению с методом гидрохлорирования ацетилена.

Технологическая схема процесса представлена на рис. 51. Прямое хлорирование этилена до 1,2-дихлорэтана проводят в колонном хлораторе 1, куда хлор и этилен подают через соответствующие барботеры. В колонне сохраняют постоянный уровень жидкости, в которой растворен катализатор (FeCl_3). Тепло реакции отводят за счет испарения 1,2-дихлорэтана; пары его конденсируются в конденсаторе-холодильнике 2. Конденсат попадает в сборник 3, откуда часть его возвращают в колонну (чтобы обеспечить нормальный тепловой режим хлоратора и постоянный уровень жидкости), а остальное выводят на ректификацию. В сборнике 3 от конденсата отделяются остаточные газы, которые во избежание потерь 1,2-дихлорэтана дополнительно охлаждают рассолом в холодильнике 2, направляют на очистку и затем выводят в атмосферу.

Стадия оксихлорирования проводится в реакторе 5 с псевдоожиженным слоем катализатора под давлением 0,5 МПа при 260—280 °С. Этилен, рециркулирующий газ и хлорид водорода смешиваются предварительно в трубе, после чего в смесителе 4 к ним добавляют технический кислород. Способ смешения и состав смеси должны обеспечить взрывобезопасные условия работы. В реакторе 5 выделяющееся тепло отводится за счет испа-

рения водного конденсата под давлением; в результате получается технологический пар, используемый на этой же установке. Реакционные газы, состоящие из непревращенных этилена, кислорода и хлорида водорода, а также паров 1,2-дихлорэтана и примесей инертных газов, охлаждаются в холодильнике 6 смесью воды и 1,2-дихлорэтана, циркулирующей через холодильник 7. Частично охлажденную газопаровую смесь очищают от HCl и CO_2 в горячем щелочном скруббере 9 и окончательно охлаждают в холодильнике 10. Конденсат отделяют от газа в сепараторе 11, после чего рециркулирующий газ (смесь этилена; кислорода и инертных веществ) компрессором 13 возвращают на оксихлорирование.

Часть этого газа во избежание значительного накопления инертных примесей направляют в общую линию отходящих газов и после улавливания летучих хлорорганических веществ и санитарной очистки выводят в атмосферу. Конденсат из сепаратора 11 идет в сепаратор 12, где более тяжелый 1,2-дихлорэтан отделяется от воды. Ее используют для разбавления щелочи, очищающей газ в скруббере 9, что позволяет избежать потерь на растворение 1,2-дихлорэтана.

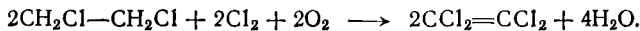
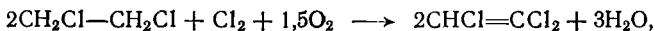
1,2-Дихлорэтан, полученный при оксихлорировании, насыщен водой, поэтому его прежде всего обезвоживают в колонне 14 азеотропной осушки, снабженной кипятильником 15, конденсатором-холодильником 2 и сепаратором 12. После этого оба потока 1,2-дихлорэтана — со стадий прямого хлорирования и оксихлорирования и не превращенного при пиролизе — объединяют. В ректификационной колонне 16 от высших хлоридов отгоняют 1,2-дихлорэтан высокой чистоты, собираемый в емкости 17.

Пиролиз 1,2-дихлорэтана в винилхлорид и HCl проводят в трубчатой печи 19 при 1,5—2,0 МПа и 500°C. Реакционные газы охлаждаются в холодильнике 20 циркулирующим 1,2-дихлорэтаном и затем в конденсаторе-холодильнике 2 водой, после чего смесь поступает в ректификационную колонну 21, снабженную кипятильником, конденсатором-холодильником и сепаратором 11. Давление в колонне позволяет сконденсировать в виде флегмы HCl , осуществить эффективную очистку продукта от HCl и получить последний в сухом и чистом виде. Этот газообразный HCl направляют затем на оксихлорирование. Кубовую жидкость колонны 21, состоящую из винилхлорида и непревращенного 1,2-дихлорэтана, направляют в колонну 22, где под давлением, обеспечивающим конденсацию винилхлорида, его отгоняют от непревращенного дихлорэтана, который возвращают на ректификацию.

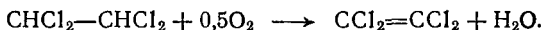
Полученный винилхлорид содержит 99,9 % основного вещества и вполне пригоден для последующей полимеризации.

Процессы, сочетающие оксихлорирование и расщепление хлорпроизводных. В рассмотренном синтезе винилхлорида оксихлорирование и отщепление HCl проводили в разных реакто-

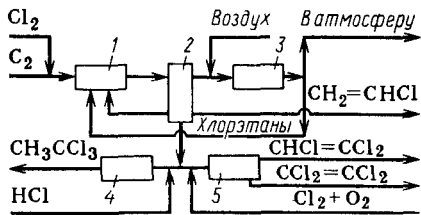
других хлорпроизводных C_2 :



нем хлоре:



новке 2 из продуктов первой стадии выделяют целевые хлороле-



сей с этиленом:

хлорирование; 5 — окислительное хлорирование и дегидрохлорирование

фины (винилхлорид, винилиденхлорид), а остальные вещества, включая этилен, непревращенный этан и HCl , направляют в реактор 3 на оксихлорирование. Здесь получают хлорэтаны, которые отделяют от воздуха и возвращают в реактор 1. Процесс комбинируют с гидрохлорированием винилиденхлорида для производства метилхлороформа и с окислительным хлорированием всех нецелевых хлорорганических веществ в три- и тетрахлорэтилен.

Таким образом, появление промышленных процессов, совмещенных и комбинированных с расщеплением хлорпроизводных и окислительным хлорированием, оказывает огромное влияние на технологию синтеза наиболее многотоннажных хлорорганических продуктов, на экономическую эффективность этих производств и охрану окружающей среды. Ведется усиленная разработка и внедрение этих процессов, которые постепенно вытесняют устаревшие и менее эффективные производства.

ПРОЦЕССЫ ФТОРИРОВАНИЯ

Из реакций введения атомов фтора в молекулы органических веществ главное промышленное значение имеют следующие:

1) действие молекулярного фтора и некоторых фторидов металлов, находящихся в высшем валентном состоянии (CoF_3 , AgF_2); при этом происходит главным образом замещение на фтор атомов водорода в органических соединениях;

2) действие фторида водорода и его солей, в которых атомы металла находятся в нормальном валентном состоянии (AgF , HgF_2 , SbF_3); при этом на фтор замещаются в основном атомы хлора, и промежуточной стадией получения фторорганических соединений является хлорорганический синтез.

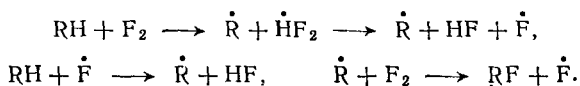
Фторирование фтором и высшими фторидами металлов

Прямое действие фтора на органические вещества приводит к бурной реакции, сопровождающейся вспышками и взрывами. В результате получаются фторид водорода и продукты разложения органических молекул (углерод, тетрафторметан). Такое направление реакции обусловлено ее высокой экзотермичностью, превосходящей энергию разрыва углерод-углеродных связей.

Более спокойно реакция протекает при разбавлении фтора (и паров органического вещества) инертным в данных условиях газом, воспринимающим часть выделяющегося тепла и выводящим систему из весьма широких пределов взрываемости. Таким газом-разбавителем на практике обычно служит азот. При фторировании в жидкой фазе можно применять устойчивые к действию фтора растворители (фторуглероды, при низкой температуре — тетрахлорметан). При наиболее распространенной газовой реакции кроме разбавления азотом положительное влия-

ние оказывает теплопроводящая насадка (например, из медной проволоки).

Механизм реакций фторирования сильно отличается от хлорирования. Причина этого состоит в очень слабой электрофильности молекулы фтора, вследствие чего происходят только радикально-цепные реакции. Для них не требуется посторонних инициаторов, а цепь зарождается самопроизвольно за счет взаимодействия фтора с углеводородом; дальнейшее развитие цепи протекает обычным образом:



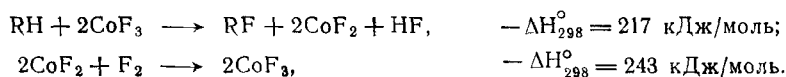
Другая особенность состоит в высокой активности и связанной с этим малой избирательности фтора при его атаке органической молекулы. Так, в отличие от хлорирования, при фторировании идут одновременно реакции замещения и присоединения, причем замещаются почти с равной вероятностью разные атомы водорода, в том числе в уже образовавшихся фторпроизводных. Кроме того, существенное развитие получает расщепление по С—С-связям; эти превращения можно ограничить, смягчая условия реакции.

По изложенным причинам фторирование ведут в промышленности главным образом для получения перфторпроизводных углеводородов (перфторуглероды), отличающихся очень высокой термической и химической стабильностью. Из них продукты фторирования средних фракций нефти применяют как термостойкие смазочные масла и гидравлические жидкости, а производные фракции C_7 — C_{10} — в качестве растворителей.

Технология процесса. В промышленности существует несколько способов фторирования.

Каталитическое фторирование осуществляют в аппарате с медной стружкой, покрытой слоем серебра: в аппарат подают фтор и углеводород, разбавленные азотом. Роль меди обусловлена ее высокой теплопроводностью и состоит в аккумулировании выделяющегося тепла. Серебро, видимо, переходит под действием фтора в AgF_2 , который достаточно мягко фторирует углеводород. Однако происходит и прямое взаимодействие последнего с фтором, вследствие чего выход целевого продукта относительно мал — от 40 до 80—90 %.

Металлофторидный процесс получил наибольшее распространение. Он основан на применении высших фторидов металлов (CoF_3 , MnF_3), взаимодействующих с углеводородами сравнительно мягко и с не столь большим выделением тепла. Отработанную соль вновь регенерируют под действием фтора:



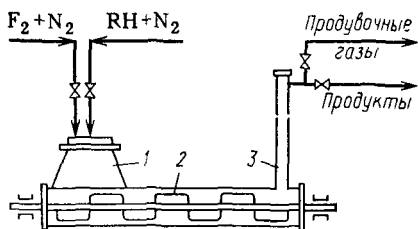


Рис. 53. Реакторный узел для металлофторидного фторирования: 1 — загрузочный люк; 2 — лопастная мешалка; 3 — выводная труба

Этим общая теплота реакции F_2 с RH , составляющая 460 кДж/моль, распределяется на две стадии, из которых углеводород принимает участие только в одной, имеющей умеренный тепловой эффект. Вследствие этого получается большой выход продукта.

Реакционный аппарат (рис. 53) представляет собой горизонтальную стальную трубу с лопастной мешалкой, вращающейся со скоростью ≈ 20 об/мин. Труба примерно наполовину заполнена фторидами кобальта. В левую ее часть, где находится загрузочный люк, поступают пары органического реагента, разбавленные 5—10-кратным избытком азота. С другого конца реактора отводят образующиеся продукты, которые вначале попадают в выводную трубу, где освобождаются от захваченных частиц фторида кобальта, и затем направляются на охлаждение и разделение.

Реакцию ведут до тех пор, пока 50% трифторида кобальта не превратится в дифторид. Температуру поддерживают неодинаковой по длине трубы: 150—200°C на входе и 300—380°C на выходе. Это объясняется тем, что углеводород фторируется достаточно быстро и во избежание деструкции желательна низкая температура. В то же время замещение последних атомов водорода протекает со значительным трудом, и для этого требуется более высокая температура. Оптимальное время контакта составляет 2—3 мин. После того как 50% трифторида кобальта израсходуется, прекращают подачу углеводорода и продувают реактор азотом. Затем регенерируют трифторид кобальта, пропуская при 250°C свободный фтор, разбавленный азотом, опять продувают аппарат азотом с целью вытеснения остатков фтора и снова начинают реакцию. Таким образом, работа реактора является периодической и состоит из двух основных стадий (собственно реакции и регенерации) и двух операций продувки. Это — существенный недостаток данного метода.

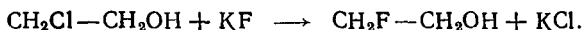
Электрохимическое фторирование начало развиваться лишь в последнее время, но оно имеет ряд преимуществ по сравнению с только что описанными методами. Сущность его состоит в следующем: при электролизе безводного фторида водорода (с добавлением фторидов металлов для повышения электрической проводимости) выделяющийся на аноде фтор немедленно реагирует с растворенным или эмульгированным в жидкости органическим веществом. Благодаря протеканию реакций в жидкой фазе при перемешивании достигается хороший теплоотвод и существуют широкие возможности регулирования процесса. При этом не приходится предварительно получать и

очищать молекулярный фтор, который все равно производят в промышленности методом электролиза. Наилучшие результаты электрохимическое фторирование дает при синтезе перфторзамещенных карбоновых кислот, простых и сложных эфиров, аминов, сульфидов и других соединений, растворимых в жидком фториде водорода.

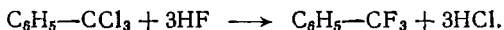
Фторирование фторидом водорода и его солями. Производство фторолефинов

К замещению атомов хлора на фтор способны хлорпроизводные с достаточно подвижным атомом галогена, причем в этом отношении сохраняется обычная зависимость реакционной способности от строения: $\text{RCOCl} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} > \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl} > > \text{RCI} > \text{AgCl}$.

Для замещения атомов хлора в сульфохлоридах, хлорангидридах карбоновых кислот и хлоргидринах пригоден фторид калия:

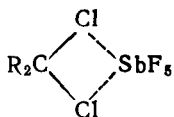


Реакционно-способные атомы хлора в хлорсиланах, хлорангидридах и хлорпроизводных с атомом галогена в α -положении к ароматическому ядру или винильной группе гладко замещаются также при действии безводного фторида водорода:

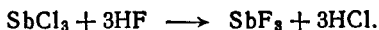


Для замещения менее подвижных атомов галогена в лабораторной практике пользуются фторидами серебра, ртути и сурьмы (AgF , HgF_2 , SbF_3). Трифторид сурьмы получил наибольшее применение. Он не способен замещать атом хлора в монохлоралканах и используется только для реакций с хлорпроизводными, имеющими не менее двух атомов галогена при одном углеродном атоме. Замечено, что активность трифторида сурьмы значительно повышается при добавлении SbCl_5 или SbF_5 или при введении хлора, переводящего часть реагента в пентавалентное состояние. По-видимому, это связано с образованием комплексов, причем возможность реакции только с хлорпроизводными, имеющими не менее двух атомов галогена при одном углеродном атоме, позволяет считать вероятным следующее строение комплексов:

Благодаря ослаблению связи между углеродом и хлором, а также между атомами сурьмы и фтора, осуществляется дальнейшая реакция, ведущая к замещению.

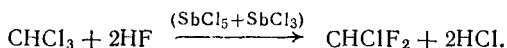


Образующиеся хлориды сурьмы можно перевести во фториды при помощи HF и снова использовать их для фторирования:



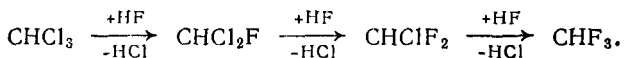
Целесообразно совмещать оба процесса — замещение атомов хлора в хлорпроизводных и регенерацию галогенидов сурьмы.

В этом случае суммарный эффект сводится к замещению атомов хлора при помощи фторида водорода, когда хлориды и фториды сурьмы играют роль катализаторов или, вернее, переносчиков фтора:



Такой способ проведения реакции получил наибольшее распространение в промышленности, поскольку он значительно упрощает процесс, позволяя осуществлять его в одну стадию в одном аппарате. При непрерывной подаче HF и хлорпроизводного и непрерывном отводе HCl и продуктов реакции галогениды сурьмы находятся в виде смешанных хлорид-фторидов, например SbCl_3F_2 и SbCl_2F или SbCl_2F_3 и SbClF_2 . На таком жидком контакте можно превратить большие количества исходных веществ, но контакт по мере использования нуждается в подпитке хлором, чтобы возместить потери пятивалентных галогенидов сурьмы в результате их диссоциации и побочных реакций.

Замещение атомов хлора протекает по типу последовательно-параллельных реакций, и состав продуктов зависит от соотношения исходных реагентов:

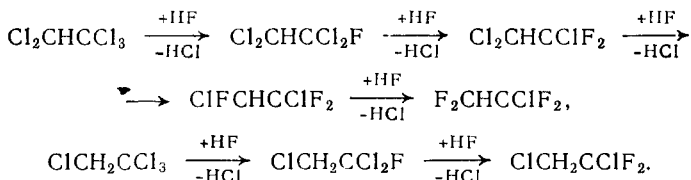


Тем не менее выход целевого продукта в ряде случаев можно легко регулировать, благодаря тому что при последовательном замещении атомов хлора на фтор температура кипения получающихся веществ постепенно снижается. Проводя реакцию при определенной температуре и таком давлении, чтобы целевой продукт (например, CHClF_2 в предыдущем уравнении) отгонялся из реакционной массы по мере образования, избегают получения более высокофторированных соединений. В то же время вышекипящие исходный и недофторированный реагенты остаются в жидкой реакционной массе, пока не превратятся в более летучий целевой продукт. От летучести целевого продукта и зависит выбор давления при синтезе сравнительно летучих фторорганических соединений.

Выбор температуры определяется реакционной способностью исходного хлорпроизводного. Для полихлоралканов с группировкой $-\text{CCl}_3$ при замещении в ней одного или двух атомов хлора достаточна температура около 100°C , а третий атом хлора замещается значительно медленнее. Для хлорпроизводных, имеющих менее реакционно-способные группировки $-\text{CHCl}_2$

или >CCl_2 , требуется более высокая температура — примерно 150°C . По изложенным причинам замещение атомов хлора в пентахлорэтано протекает последовательно до образования те-

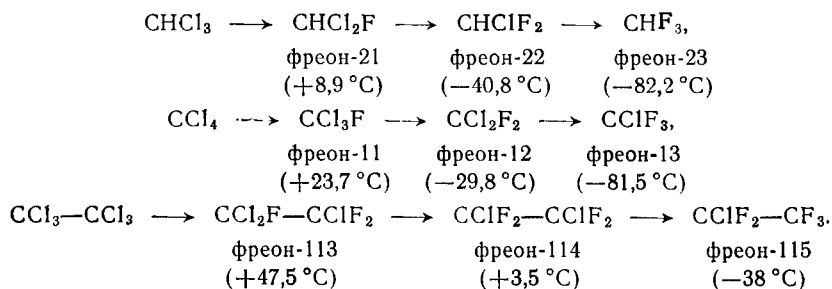
трафторида, а у несимметричного тетрахлорэтана легко замещаются только два атома хлора:



Фреоны (хладоны). Фреонами, или по номенклатуре СССР хладагентами, называют фторхлорпроизводные метана и этана. Это — газообразные вещества или низкокипящие жидкости со слабым запахом, очень мало токсичные и совершенно негорючие. Такие свойства обеспечили их широкое использование в качестве хладагентов в холодильных машинах. Важной областью применения фреонов является аэрозольное распыление некоторых веществ. Фреоны являются также промежуточными продуктами в производстве фторолефинов.

Для фреонов установлены сокращенные названия, соответствующие их химическому составу, — фреон-12, фреон-113 и т. д. Последняя цифра указывает число атомов фтора, вторая цифра справа на единицу больше числа атомов водорода, а первая слева — на единицу меньше числа атомов углерода в молекуле. Так, во фреоне-12 имеются два атома фтора, нет водорода и есть один атом углерода, что дает формулу CCl_2F_2 . Фреон-113 является производным этана с формулой $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ и т. д.

Важнейшие фреоны получают в промышленности замещением атомов хлора на фтор в хлороформе, тетрахлорметане, тетра-, пента- и гексахлорэтане и метилхлороформе. Ниже приведены названия некоторых фреонов и температуры их кипения (или конденсации) при атмосферном давлении:



Наибольшее значение в технике имеют фреон-12, фреон-22 и фреон-113. При глубоком охлаждении используют низкокипящие фреон-13 и фреон-23.

Производство фреонов. В качестве типичного примера ниже рассматривается производство дифтордихлорметана — фреона-12 из тетрахлорметана и безводного фторида водорода в присутствии галогенидов сурьмы. Реакция проводится при 100°C и

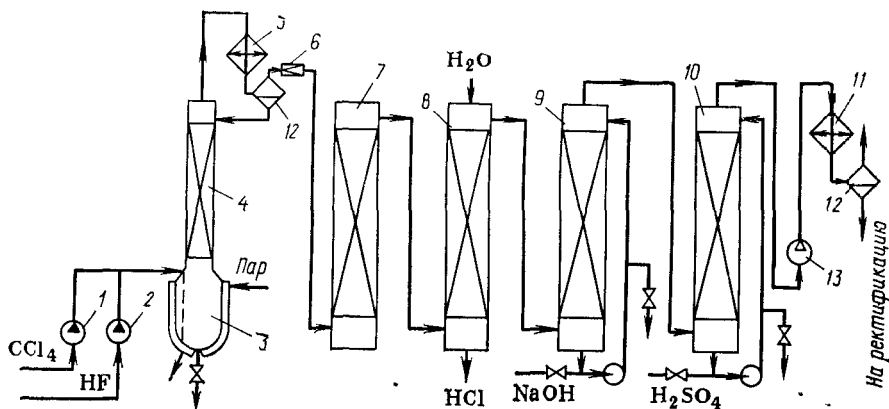


Рис. 54. Технологическая схема производства фреона-12:

1, 2 — насосы, 3 — реактор; 4 — дефлегмирующая колонка; 5 — обратный конденсатор; 6 — дроссельный вентиль; 7 — очистная башня; 8, 9 — скрубберы; 10 — осушительная колонна, 11 — холодильник; 12 — газоотделитель, 13 — компрессор

≈ 3 МПа; при этом давлении CCl_4 , CCl_3F и HF находятся в жидком состоянии и CCl_2F_2 можно отгонять по мере образования, чем предотвращается получение значительных количеств CClF_3 .

Технологическая схема производства фреона-12 изображена на рис. 54. Тетрахлорметан и жидкий фторид водорода подают насосами 1 и 2 под давлением в реактор 3, где находится жидкий катализатор (смесь хлоридов и фторидов трех- и пятивалентной сурьмы, разбавленная исходными реагентами и недофторированным продуктом). Туда же периодически, небольшими порциями подают хлор.

Реактор представляет собой стальной аппарат с антикоррозионным покрытием, снабженный паровой рубашкой, дефлегмирующей насадочной колонкой 4 и обратным конденсатором 5. Образующийся HCl уносит с собой пары органических веществ и фторид водорода. В колонке 4 происходит дефлегмация паров, причем тетрахлорметан и монофтортрихлорметан возвращаются в реактор. Для создания флегмы конденсируют часть паров дифтордихлорметана в конденсаторе 5 и возвращают на орошение колонки 4.

Парогазовая смесь, выходящая из конденсатора 5, содержит главным образом хлорид водорода и дифтордихлорметан с примесью монофтортрихлорметана, монохлортрифторметана и фторида водорода. После снижения давления почти до атмосферного в дроссельном вентиле 6 HF отделяется в башне 7, заполненной кусками фторида калия. Последний реагирует с HF , образуя KHF_2 , который можно использовать для получения фтора методом электролиза. Дальнейшую очистку от HCl можно осуществлять ранее рассмотренным методом с получением концентрированной соляной кислоты. На схеме изображена про-

стейшая очистка путем абсорбции избытком воды в скруббере 8 и водной щелочью в скруббере 9. Осушку оставшегося газа можно проводить концентрированной серной кислотой, циркулирующей в колонне 10.

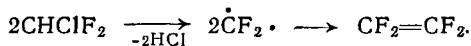
Для разделения фторхлорпроизводных используют низкотемпературную ректификацию. Пары сжимают компрессором 13 до давления 1,0—1,2 МПа и охлаждают рассолом в холодильнике 11 до минус 10—минус 15°C. Образовавшийся конденсат поступает на разделительную установку, состоящую из нескольких ректификационных колонн.

Легкая фракция состоит из монохлортрифторметана (с небольшой примесью дифтордихлорметана), который является побочным продуктом производства. Тяжелый остаток после ректификации содержит монофтортрихлорметан, возвращаемый в реактор. Целевая фракция фреона-12 получается в жидком виде под давлением. Для использования в качестве хладагента ее приходится дополнительно осушать — вымораживанием влаги или обработкой твердыми адсорбентами, например цеолитами.

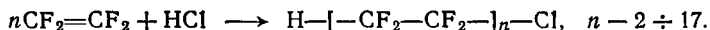
В последнее время для получения фреонов разработан и внедрен в промышленность газофазный синтез из CCl_4 и HF в псевдооживленном слое гетерогенного катализатора на основе сурьмы при 400°C. Подобно совмещенным процессам хлорирования, предложено совмещать хлорирование углеводорода (CH_4 , C_2H_6) с замещением хлора при помощи HF . Реакцию проводят, регулируя температуру за счет рециркуляции непревращенных и недостаточно профторированных хлорпроизводных.

Фторорганические мономеры. Из фторорганических мономеров важное практическое значение имеют тетрафторэтилен и монохлортрифторэтилен.

Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (газ; т. конд. $-76,3^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении) получают в промышленности рассмотренным ранее методом пиролиза, совмещенным с конденсацией. Сырьем служит дифтормонохлорметан (фреон-22), который при 650—700°C превращается в тетрафторэтилен с выделением HCl :

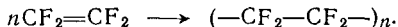


Отщепление фтора ввиду высокой энергии связи $\text{C}-\text{F}$ наблюдается только в небольшой степени (0,5—3 %). Побочными продуктами пиролиза являются фторолефины более высокой молекулярной массы (C_3F_6 и C_4F_8), а также продукты теломеризации тетрафторэтилена с хлоридом водорода:



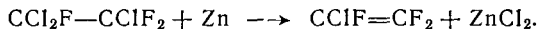
Достаточно хороший выход тетрафторэтилена (около 90 %) достигается при проведении пиролиза в графитовых, серебряных или платиновых трубках, а также при неполной (25—30 %-й) конверсии дифтормонохлорметана.

При полимеризации тетрафторэтилена образуется политетрафторэтилен, впервые выпущенный в 1947 г. под названием тефлон и получивший в Советском Союзе наименование фторопласт-4:

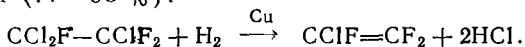


Этот полимер обладает уникальной химической стойкостью, уже отмеченной ранее для фторуглеродов, и высокой термостойкостью, что и определяет области его применения. Он используется для изготовления различных деталей в химической аппаратуре и в качестве термостойкого диэлектрика.

Монохлортрифторэтилен $\text{CClF}=\text{CF}_2$ является газом (т. конд. $-26,8^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении). Промышленный способ его получения состоит во взаимодействии спиртового раствора 1,1,2-трифтортрихлорэтана (фреон-113) с цинком, предварительно активированным соляной кислотой:



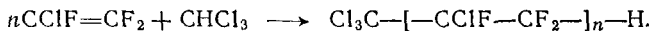
Выход продукта близок к теоретическому, но большой расход цинка заставил искать другие пути отщепления хлора. Сообщается, что действием водорода на гидрирующих катализаторах (Cu, Co) можно отщепить хлор и получить $\text{CClF}=\text{CF}_2$ с высоким выходом (77—96 %):



Монохлортрифторэтилен полимеризуется в присутствии инициаторов радикально-цепных реакций в полихлортрифторэтилен (фторопласт-3): $n\text{CClF}=\text{CF}_2 \rightarrow (-\text{CClF}-\text{CF}_2-)_n$.

По химической инертности этот полимер близок к политетрафторэтилену, но уступает ему по термостойкости. Он обладает хорошими диэлектрическими свойствами и легко перерабатывается в изделия обычными методами литья и прессования; пригоден для нанесения защитных покрытий.

При термической деструкции полихлортрифторэтилена образуются жидкие продукты, обладающие смазочными свойствами. Еще лучше получать их теломеризацией монохлортрифторэтилена с галогенопроизводными (хлороформом, тетрахлорметаном) в присутствии инициаторов:

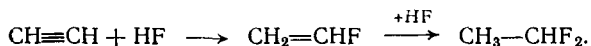


С целью замещения остаточных атомов водорода обрабатывают масло трифторидом кобальта и разгоняют на фракции разной вязкости. По смазочным свойствам, химической и термической стойкости эти фракции подобны фторуглеродам и применяются для тех же целей.

Другими важными фторорганическими мономерами являются винилфторид, винилиденфторид и гексафторпропилен.

Винилфторид $\text{CH}_2=\text{CHF}$ получают присоединением фторида водорода к ацетилену в присутствии катализаторов, например

сулемы и хлорида бария, нанесенных на активный уголь. Побочным продуктом является этилиденфторид:

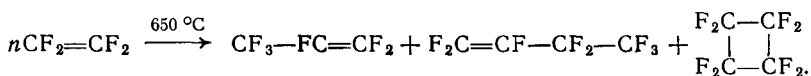


Винилиденфторид $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ получают дехлорированием 1,1-дифтор-1,2-дихлорэтана при помощи цинка:



Он нашел важное применение для получения фторкаучуков, обладающих высокой термической и химической стойкостью. Для этого винилиденфторид сополимеризуют с тетрафторэтиленом, перфторпропиленом или монохлортрифторэтиленом.

Гексафторпропилен (перфторпропилен) вместе с перфтор-*n*-бутенom и перфторциклобутаном образуется при пиролизе тетрафторэтилена или его полимера:



При полимеризации и сополимеризации перфторпропилен дает продукты, обладающие ценными техническими свойствами.

ГЛАВА 3

ПРОЦЕССЫ ГИДРОЛИЗА, ГИДРАТАЦИИ, ДЕГИДРАТАЦИИ, ЭТЕРИФИКАЦИИ И АМИДИРОВАНИЯ

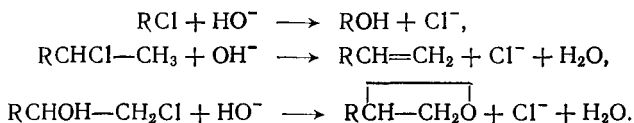
Процессы гидролиза, гидратации, дегидратации, этерификации и амидирования имеют очень важное значение в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза. Гидролизом жиров, целлюлозы и углеводов давно получают мыло, глицерин, этанол и другие ценные продукты. В области органического синтеза рассматриваемые процессы используют главным образом для производства спиртов C_2-C_5 , фенолов, простых эфиров, α -оксидов, многих ненасыщенных соединений, карбоновых кислот и их производных (сложных эфиров, ангидридов, нитрилов, амидов) и других соединений.

Перечисленные вещества имеют очень важное применение в качестве промежуточных продуктов органического синтеза (спирты, кислоты и их производные, альдегиды, α -оксиды), мономеров и исходных веществ для синтеза полимерных материалов (фенол, эфиры акриловой и метакриловой кислот, меламина, хлоролефины), пластификаторов и смазочных материалов

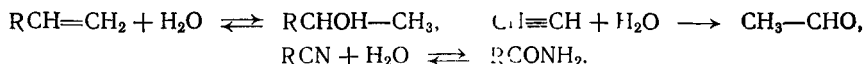
(сложные эфиры), растворителей (спирты, простые и сложные эфиры, хлоролефины), пестицидов (эфиры карбаминовой и тиокарбаминовой кислот). Очень часто рассматриваемые в этой главе реакции являются промежуточным этапом в многостадийных синтезах других продуктов целевого назначения.

Производство перечисленных веществ имеет большие масштабы. Так, в США синтезируют по ≈ 500 тыс. т этанола и изопропанола, ≈ 900 тыс. т пропиленоксида, 200 тыс. т эпихлоргидрина, свыше 4 млн. т сложных эфиров, около 300 тыс. т изоцианатов.

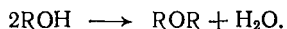
Классификация и краткий обзор реакций. Реакциями гидролиза называют процессы замещения или двойного обмена, протекающие под действием воды или щелочей. Их можно классифицировать на реакции гидролиза, идущие с расщеплением связей C—Cl, C—O, C—N и др. При этом для хлорпроизводных кроме собственно гидролиза с замещением хлора может происходить щелочное дегидрохлорирование с образованием ненасыщенных соединений или α -оксидов:



В отличие от гидролиза, реакции гидратации сводятся к присоединению воды по ненасыщенным C=C-связям, по тройной C \equiv N связи нитрилов и т. д.:

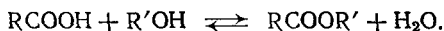


Некоторые реакции гидратации равновесны; обратный процесс отщепления воды называют дегидратацией, которая может быть не только внутри-, но и межмолекулярной:

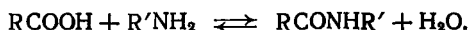


Выделение воды происходит при многих органических реакциях (этерификация, нитрование и др.), поэтому термин дегидратация применяют лишь к процессам, которые не имеют других, более определяющих систем классификации.

К реакциям гидролиза, гидратации и дегидратации близки процессы этерификации, обратное направление которых представляет собой гидролиз сложных эфиров:



В свою очередь, этерификации аналогичны реакции амидирования, состоящие в синтезе амидов кислот; обратное направление — гидролиз амидов в кислоты:



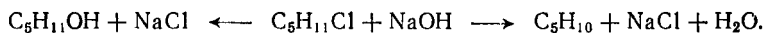
Существуют и комбинации упомянутых реакций, например гидролиза и этерификации, дегидратации и этерификации, амидирования и дегидрохлорирования, амидирования и этерификации, чем и обусловлено их совместное рассмотрение в данной главе.

ГИДРОЛИЗ И ЩЕЛОЧНОЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

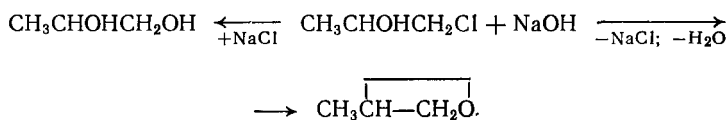
Хлорпроизводные часто используют как промежуточные продукты с целью их дальнейшего превращения путем гидролиза и щелочного дегидрохлорирования. В исходный углеводород вначале вводят атом хлора, обладающий обычно высокой подвижностью, и затем подвергают хлорпроизводное действию гидролизующих агентов. Этим способом в промышленности получают некоторые спирты, фенолы, хлоролефины и α -оксиды.

Химия и теоретические основы процессов

Гидролиз хлорпроизводных водой протекает по медленной обратимой реакции, поэтому для проведения процесса обычно применяют водные растворы более сильных гидролизующих агентов — NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или Na_2CO_3 ; при их действии реакция становится необратимой. При этом в общем случае возможно как замещение атома хлора на OH -группу, являющееся классическим примером гидролиза, так и щелочное дегидрохлорирование:

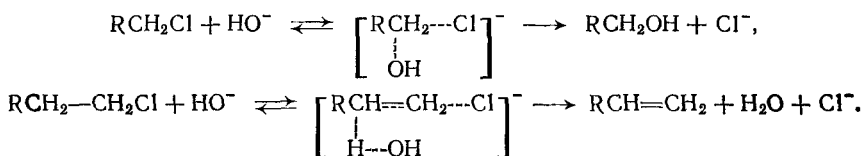


При действии щелочей на хлоргидрины также возможно замещение и отщепление с образованием соответственно гликолей и α -оксидов:

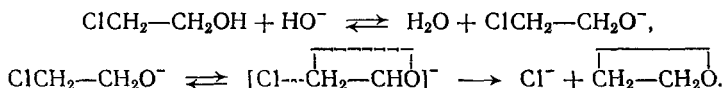


Механизм и кинетика реакций. Гидролиз и щелочное дегидрохлорирование хлорпроизводных принадлежат к реакциям нуклеофильного замещения и отщепления. В большинстве практически важных случаев они протекают по бимолекулярному механизму. При гидролизе лимитирующая стадия состоит в атаке гидролизующим агентом атома углерода, с которым связан хлор, причем новая связь образуется синхронно по мере разрыва прежней связи (механизм S_N2). При отщеплении HCl атака OH -иона направлена на атом водорода, находящийся при β -углеродном атоме (механизм $E2$). Схема обоих механизмов

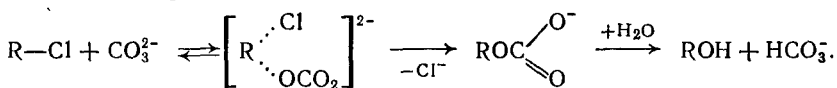
представлена ниже:



При аналогичной реакции с хлоргидринами быстро устанавливается кислотно-основное равновесие и образовавшийся алкокси-анион претерпевает внутримолекулярное замыкание цикла с синхронным ослаблением старой и образованием новой связи:



При гидролизе водным раствором карбоната натрия процесс частично осуществляется гидроксид-ионами, образовавшимися при гидролизе Na_2CO_3 водой, но в нем участвуют также ионы CO_3^{2-} и HCO_3^- . Механизм гидролиза этими ионами состоит в промежуточном образовании нестойких карбонатов, разлагающихся до спиртов:



Всем этим механизмам при гомогенных условиях гидролиза соответствуют первые порядки по обоим реагентам и общий второй порядок реакции. При наличии в растворе разных гидролизующих агентов имеем кинетическое уравнение

$$r = \left(k_0 + k_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-] + k_{\text{CO}_3^{2-}} [\text{CO}_3^{2-}] + k_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-] \right) [\text{RCl}],$$

где k_0 , k_{HO^-} , $k_{\text{CO}_3^{2-}}$ и $k_{\text{HCO}_3^-}$ — константы гидролиза соответственно водой, гидроксильным, карбонатным и бикарбонатным ионами.

Однако гомогенность реакции соблюдается лишь для хлоргидринов, в то время как большинство хлорпроизводных в воде малорастворимы, и процесс протекает в гетерофазной среде. В этом случае реакция проходит в водно-щелочной фазе, и ее ускоряют интенсивное перемешивание и турбулизация потока, способствующие снятию диффузионного торможения при переходе RCl из органической фазы в водную. Тогда скорость реакции также будет описываться предыдущим кинетическим уравнением, но в нем RCl представляет собой концентрацию хлорпроизводного в водной фазе, определяемую коэффициентом распределения. Если продукты не содержатся в органической фазе, $[\text{RCl}]$ является практически постоянной величиной, определяемой растворимостью хлорпроизводного, и скорость будет зависеть только от концентраций гидролизующих агентов. Если

же продукты переходят в органическую фазу, разбавляя хлорпроизводное, его концентрация в воде будет падать по мере протекания реакции, обуславливая снижение скорости по мере превращения хлорпроизводного. В таком случае реакция имеет порядок, близкий к второму.

В последнее время для подобных реакций предложены так называемые катализаторы межфазного переноса, представляющие собой соли или основания четырехзамещенного аммония, в которых одна из алкильных групп имеет достаточно длинную углеродную цепь, чтобы обеспечить их растворимость не только в водной, но и в органической фазе. Основание $R(CH_3)_3N^+OH^-$ переходит в органическую фазу и осуществляет в ней гидролиз хлорпроизводного, превращаясь в соль $R(CH_3)_3N^+Cl^-$. Последняя возвращается в водную фазу, и под действием щелочи вновь получается основание, повторяющее описанный цикл фазовых переходов и реакций. В некоторых случаях для ускорения процесса рекомендованы также добавки поверхностно-активных веществ, эмульгирующих смесь и способствующих снятию диффузионных торможений.

В соответствии с изложенным механизмом хлорпроизводные по реакционной способности к замещению хлора при гидролизе располагаются в ряд $C_6H_5-CH_2Cl > CH_2=CH-CH_2Cl \gg \gg \text{перв-}RCl > \text{втор-}RCl \gg C_6H_5Cl$, зависящий от величины частичного положительного заряда на атоме углерода, с которым связан хлор. При щелочном дегидрохлорировании реакционная способность растет при повышении кислотности атома водорода при β -углеродном атоме. Этому обычно способствует наличие электроноакцепторных заместителей, в том числе атомов галогена.

Селективность процесса и способы ее регулирования. Как показано выше, при действии щелочей на хлорпроизводные возможны параллельные реакции замещения и отщепления HCl , из которых целевой является только одна. На их относительную долю влияют температура, свойства среды и другие факторы, но практически самым эффективным методом регулирования направления этих реакций явился выбор гидролизующего агента. Ранее мы видели, что при замещении гидролизующий агент, атакуя атом углерода, проявляет свои нуклеофильные свойства, в то время как при отщеплении, связываясь с атомом водорода, проявляет себя как основание. Следовательно, для замещения требуется слабое основание, обладающее сравнительно высокой нуклеофильностью, например Na_2CO_3 , а для отщепления HCl — сильное основание с относительно небольшой нуклеофильностью, например $NaOH$ или $Ca(OH)_2$. Эта зависимость селективности процесса от вида гидролизующего агента и pH среды изображена на рис. 55.

При щелочном дегидрохлорировании хлорпроизводных возможна и другая система параллельных реакций, когда водород

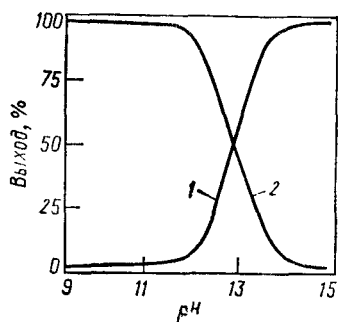


Рис. 55 Зависимость выхода продуктов замещения (1) и отщепления (2) от pH среды при обработке хлорпентанов водными растворами карбоната натрия и гидроксида натрия

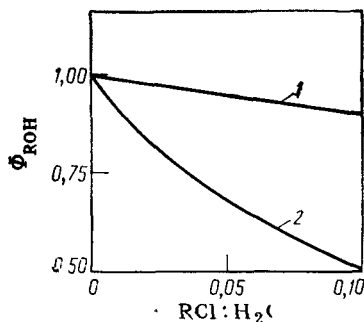
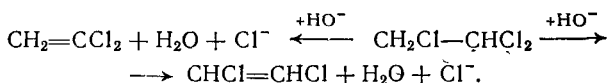


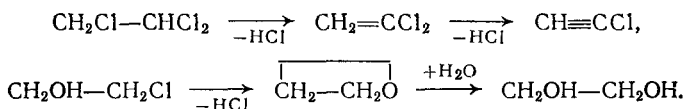
Рис. 56. Зависимость селективности реакции по аллиловому спирту от мольного соотношения аллилхлорида и воды при гидролизе карбонатом натрия (1) и гидроксидом натрия (2)

отщепляется от разных атомов углерода с образованием изомерных олефинов или хлоролефинов, например:



Преимущественное направление реакции определяется правилом Зайцева, согласно которому водород отщепляется от менее гидрированного атома углерода. В этом отношении щелочное дегидрохлорирование значительно селективнее, чем термическое, чем и обусловлен его выбор для синтеза некоторых хлоролефинов.

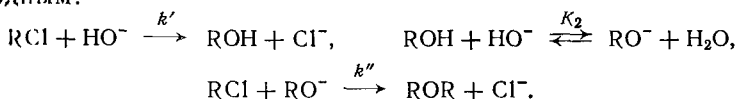
Важное значение имеют последовательные пути образования побочных веществ. При отщеплении HCl возможно более глубокое дегидрохлорирование с получением производных ацетилена или гидролиз α -оксидов в гликоли:



Наиболее эффективный путь подавления этих побочных реакций состоит в снижении концентрации целевого продукта в реакционной массе путем его непрерывной отгонки. Этому способствует то обстоятельство, что целевой продукт всегда более летучий, чем исходные реагенты, и нередко дает с водой еще более легкокипящую азеотропную смесь.

В случае гидролиза водой побочным продуктом последовательных превращений является простой эфир. Его образование объясняется тем, что первичный продукт реакции — спирт — в результате быстрого кислотно-основного обмена со щелочью

даст алкоголят, также способный взаимодействовать с хлорпроизводным:



В соответствии с этим механизмом, дифференциальная селективность по спирту без учета гидролиза водой равна:

$$\Phi_{\text{ROH}} = d[\text{ROH}]/d[\text{RCl}] = 1 - k''K_2[\text{ROH}]/(k'[\text{H}_2\text{O}]).$$

Следовательно, селективность должна падать при накоплении спирта в реакционной массе или, иначе говоря, при увеличении соотношения хлорпроизводного и воды, взятых для реакции (рис. 56). При этом в случае гидролиза сильными щелочами происходит довольно большое снижение селективности, так как алкоголяты более активны, чем ион OH^- ($k'' > k'$), и множитель $k''K_2/k'$ обычно больше единицы.

При гидролизе Na_2CO_3 , в соответствии с ранее рассмотренным механизмом, реакция с карбонатным ионом дает только спирт, а простой эфир может получиться лишь за счет реакции со спиртом или с алкоголятом, образовавшимся из OH^- -иона — продукта гидролиза карбоната натрия водой. Тогда дифференциальная селективность будет равна:

$$\Phi_{\text{ROH}} = \frac{d[\text{ROH}]}{d[\text{RCl}]} = 1 - \frac{(k_0'' + k_{\text{RO}}''K_2[\text{HO}^-]/[\text{H}_2\text{O}])[\text{ROH}]}{k_0' + k_{\text{HO}}'[\text{HO}^-] + k_{\text{CO}_3^{2-}}'[\text{CO}_3^{2-}] + k_{\text{HCO}_3^-}'[\text{HCO}_3^-]},$$

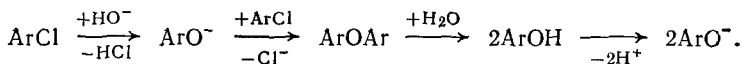
где k_0 — константы скорости реакций с водой и спиртом, а k_i' и k_i'' — константы скорости образования спирта и простого эфира.

Из сравнения двух приведенных уравнений видно, что в последнем случае селективность должна быть более высокой и также зависящей от мольного соотношения хлорпроизводного и воды (рис. 56, кривая 1).

Таким образом, гидролиз с замещением атома галогена следует проводить с помощью Na_2CO_3 , что предотвращает отщепление HCl и снижает побочное образование простого эфира. Оптимальное соотношение хлорпроизводного и воды выбирают исходя из экономических соображений — сопоставляя селективность с энергетическими затратами на отгонку избытка воды (обычно этот оптимум соответствует получению водных растворов спирта концентрацией 1,0—1,5 моль/л). Наконец, для повышения селективности гидролиза целесообразно применять реакторы, близкие к модели идеального вытеснения.

В отличие от изложенного, гидролиз арилхлоридов ввиду их низкой реакционной способности и невозможности отщепления HCl проводят не раствором Na_2CO_3 , а более активным водным раствором NaOH . В этом случае побочное образование простого эфира не столь существенно, так как при высокой температуре

реакции диарилловый эфир гидролизуется водой и может возвращаться на реакцию:

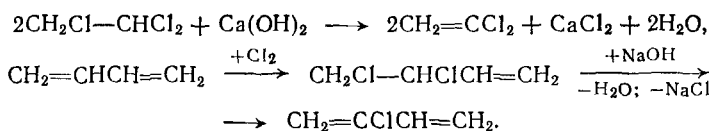


При гидролизе арилхлоридов требуется двойное количество щелочи, так как конечным продуктом является не фенол, а фенолят.

Производство хлоролефинов и α -оксидов щелочным дегидрохлорированием

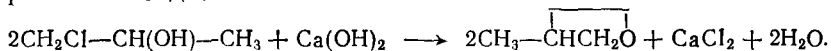
Два основных типа процессов гидролиза хлорпроизводных состоят в образовании хлоролефинов и α -оксидов. Оба они легли в основу первых промышленных методов получения этих продуктов, но с тех пор их значение постепенно падало. Причиной явилась разработка других более эффективных методов синтеза, не связанных ни с излишними затратами хлора и щелочи, ни с повышенным образованием сточных вод и отходов солей.

Получение хлоролефинов. Конкуренцию методу щелочного дегидрохлорирования составили рассмотренные в предыдущей главе процессы термического дегидрохлорирования и совмещенного с ним хлорирования или оксихлорирования. В результате щелочное дегидрохлорирование уже не применяют для получения винилхлорида (из 1,2-дихлорэтана) и стало неперспективным для производства трихлорэтилена (из тетрахлорэтана) и тетрахлорэтилена (из пентахлорэтана). Только из-за высокой селективности этого процесса (в отношении направления отщепления HCl по правилу Зайцева) он сохраняет значение для получения винилиденхлорида из 1,1,2-трихлорэтана и хлоропрена по новому способу его синтеза через бутadiен-1,3 и 1,2-дихлорбутен-3:



Свойства, применение и другие способы получения этих продуктов были охарактеризованы раньше, в главе 2.

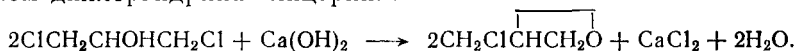
Получение α -оксидов. Здесь конкуренцию хлорному методу синтеза составили окислительные процессы. В результате щелочное дегидрохлорирование хлоргидринов уже не применяется для производства этиленоксида, но еще дает основную массу пропиленоксида:



Пропиленоксид (жидкость; т. кип. 33,9°C) производят в крупных масштабах и применяют для производства пропилен-

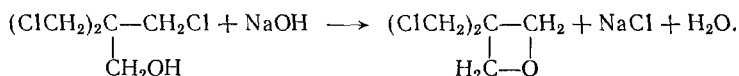
гликоля ($\text{HOCH}_2\text{—CHON—CH}_3$), полипропиленгликолей и неионогенных ПАВ, а также в качестве пестицида (например, для консервирования пищевых продуктов).

Эпихлоргидрин (жидкость; т. кип. 117°C) является другим важным продуктом, получаемым щелочным дегидрохлорированием дихлоргидрина глицерина:



Главное его применение — получение эпоксидных полимеров (продукты его поликонденсации с бисфенолами). Эти полимеры отличаются высокой адгезией и термостойкостью, что делает их особенно пригодными для изготовления покрытий, стеклопластиков и т. д. Кроме того, из эпихлоргидрина получают синтетический глицерин, глицидиловый спирт и его эфиры ($\text{ROCH}_2\overline{\text{CHCH}_2\text{O}}$).

Бис(хлорметил)оксациклобутан — новый интересный мономер, получаемый щелочным дегидрохлорированием трихлоргидрина пентаэритрита с замыканием четырехчленного оксидного цикла:



Технология процесса. Как следует из изложенного выше, щелочное дегидрохлорирование проводят при помощи водных растворов сильных щелочей [чаще всего более дешевой $\text{Ca}(\text{OH})_2$, но нередко и NaOH] с непрерывной отгонкой целевого продукта из реакционной массы. Наиболее легко отщепление HCl происходит у хлоргидринов, труднее у полихлоридов этана, но процесс всегда ведут при атмосферном давлении и температуре 100°C , обеспечивающей кипение смеси и отгонку продукта.

Схема получения эпихлоргидрина изображена на рис. 57. В реактор 1 подают водные растворы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и дихлоргидрина глицерина, а в куб дают острый пар, служащий для обогрева и отгонки продуктов. На тарелках происходит реакция омыления с образованием эпихлоргидрина и побочного продукта — глицерина. Последний стекает в куб колонны, откуда водный раствор CaCl_2 и избыток щелочи выводят на очистку. Летучие продукты вместе с водяным паром конденсируются в холодильнике-конденсаторе 2 и конденсат разделяется в сепараторе 3 на две фазы: водную, содержащую 6 % растворенного эпихлоргидрина, и органическую, на 85—90 % состоящую из эпихлоргидрина с примесью воды, трихлорпропана, непрореагировавшего дихлоргидрина глицерина и летучих веществ — аллилхлорида и 2,3-дихлорпропилена. Водную фазу возвращают на орошение реактора 1, а органическую отводят на разделение.

Вначале в колонне 4 отгоняют воду вместе с летучими веществами, которые являются отходами производства. Кубовую

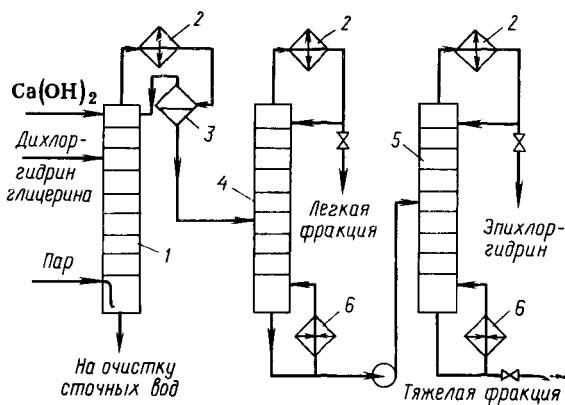


Рис. 57. Технологическая схема получения эпихлоргидрина:

1 — реактор, 2 — холодильники-конденсаторы; 3 — сепаратор; 4 — колонна отгонки легкой фракции; 5 — колонна отделения тяжелой фракции; 6 — кипятильники

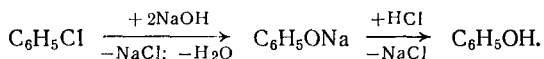
жидкость этой колонны направляют на дистилляцию в колонну 5, где эпихлоргидрин отгоняется от более тяжелых продуктов, собирающихся в кубе. Эту смесь непрореагировавшего хлоргидрина и трихлорпропана дополнительно разделяют, возвращая хлоргидрин на гидролиз и получая трихлорпропан в качестве товарного продукта (его наиболее рационально перерабатывать в тетрахлорэтилен и CCl_4 путем хлорозиса). С верха колонны 5 отбирают 98—99 % -й эпихлоргидрин, который дополнительно очищают до 99,5 % -й концентрации путем ректификации (на схеме не изображено).

При процессах щелочного дегидрохлорирования с образованием хлоролефинов реакционный узел выполняют аналогично рассмотренному. При получении пропиленоксида, полностью смешивающегося с водой, в холодильнике 2 осуществляют частичную конденсацию паров, а сепаратор 3 служит для разделения конденсата и паров. Конденсат возвращают на орошение реактора 1, а пары, состоящие главным образом из пропиленоксида, направляют на ректификацию.

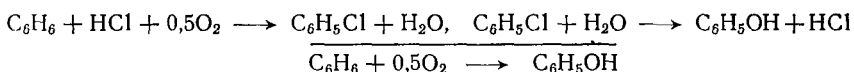
Производство спиртов и фенолов щелочным гидролизом

Как ясно из изложенного, гидролиз хлорпроизводных с замещением атома хлора осуществляют в избытке воды при помощи Na_2CO_3 (получение спиртов) или NaOH (синтез фенолов). В зависимости от реакционной способности хлорпроизводных процесс проводят при температуре от 120—125 °С (гидролиз аллилхлорида) до 300—350 °С (гидролиз хлорбензола). Очевидно, что для поддержания смеси в жидком состоянии требуется давление от 0,5—1,0 до 10 МПа. В таких условиях время контакта изменяется от нескольких минут до 20—30 мин.

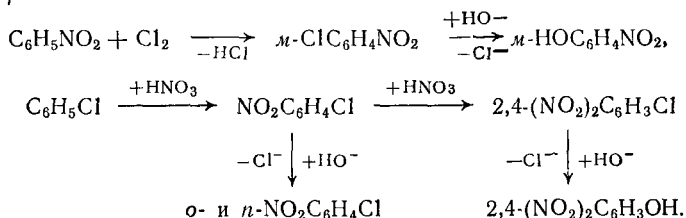
Раньше этот хлорный метод получения спиртов и фенолов имел широкое распространение, но теперь его значение снизилось в связи с разработкой более экономичных способов, не связанных ни с затратами хлора и щелочей, ни с образованием большого количества сточных вод. Так, *фенол* получали из хлорбензола:



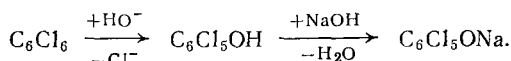
Видоизменение метода состояло в окислительном хлорировании бензола и газофазном гидролизе хлорбензола с использованием HCl на стадии оксихлорирования (способ Рашига):



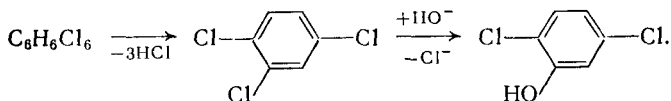
В результате хлор вообще не расходуется, а суммарный процесс сводится к окислению бензола в фенол. Несмотря на это усовершенствование, хлорные методы получения фенола постепенно исчезают, но с их помощью синтезируют некоторые производные фенолов, например *м-нитрофенол*, *о-* и *п-нитрофенолы* и *2,4-динитрофенолы*:



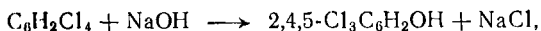
Реакциями щелочного гидролиза получают также многие хлорфенолы. Так, из гексахлорбензола синтезируют уже упоминавшиеся раньше пестициды *пентахлорфенол* и *пентахлорфенолят натрия*:



На основе неактивных компонентов гексахлорциклогексана, выделяемых из него при обогащении γ -изомера (глава 2), развилось производство *дихлорфенолов*. Для этого гексахлоран подвергают термическому дегидрохлорированию, а образовавшийся 1,2,4-трихлорбензол — щелочному гидролизу:

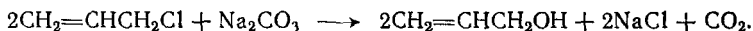


Аналогичным образом из 1,2,4,5-тетрахлорбензола синтезируют *2,4,5-трихлорфенол*

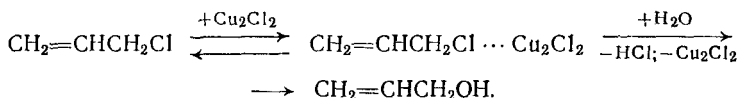


а из него — трихлорфенолят меди и трихлорфеноксиацетат натрия, являющиеся известными пестицидами.

Для получения спиртов щелочной гидролиз хлорпроизводных сохранил некоторое значение как путь синтеза аллилового спирта:

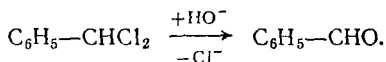


Аллиловый спирт (жидкость; т. кип. $96,2^\circ\text{C}$) применяют для производства аллиловых эфиров фталевой, фосфорной и других кислот (эти эфиры являются мономерами); он служит промежуточным веществом в одном из способов синтеза глицерина. Кроме щелочного гидролиза аллилхлорида можно получать аллиловый спирт гидролизом водой в присутствии катализатора (хлорид одновалентной меди в солянокислой среде). Метод пригоден только для реакционно-способных хлоридов аллильного типа, когда для замещения достаточно активирования молекулы за счет образования комплекса с Cu_2Cl_2 :

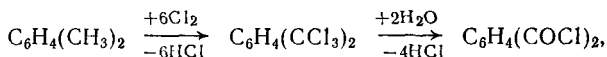


Гидролиз проводят 0,2 %-м раствором Cu_2Cl_2 в 2,0—2,5 %-й соляной кислоте при 80°C . Побочно образуются диаллиловый эфир и пропионовый альдегид.

При гидролизе *гем*-дихлорпроизводных получают альдегиды, что применяют на практике для синтеза бензальдегида из бензальхлорида:



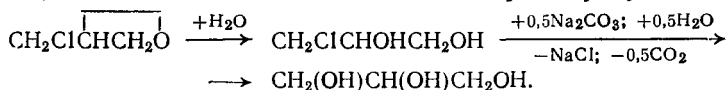
гем-Трихлорпроизводные дают при гидролизе карбоновые кислоты, образующиеся через промежуточную стадию хлорангидридов. Последние для ароматических кислот обладают малой реакционной способностью и могут являться главными продуктами гидролиза трихлорметильных производных бензола. Этим путем из *m*- и *p*-гексахлорксилолов получают *хлорангидриды* *изо*- и *терефталевой* кислот



используемые для синтеза термостойких полимеров. Гидролиз проводят периодическим способом при $80\text{—}100^\circ\text{C}$, постепенно и при перемешивании добавляя к гексахлориду, содержащему небольшое количество катализатора (FeCl_3), стехиометрическое количество воды.

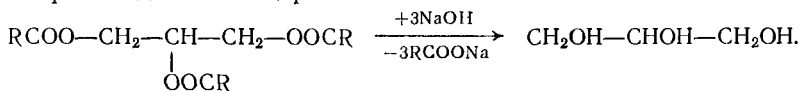
Усложненным, но практически важным примером рассматриваемых процессов является гидролиз эпихлоргидрина. Это вещество содержит атом галогена и трехчленный эпоксидный цикл. Последний гидролизуется водой при катализе Na_2CO_3 в первую

очередь, после чего замещается и атом хлора, образуя глицерин:



Побочно получают простые эфиры глицерина.

Глицерин — сиропообразная сладковатая жидкость (т. кип. 290°C). Его широко применяют для получения глифталевых полимеров — продуктов поликонденсации с фталевым ангидридом, для изготовления нитроглицериновых порохов, растворителя триацетина (триацетат глицерина), а также косметических и медицинских препаратов. Глицерин находится в природе в виде сложных эфиров в различных животных и растительных жирах. Их гидролиз с одновременным получением глицерина и мыла был первым и до настоящего времени остается главным способом производства глицерина:



Первый способ получения синтетического глицерина из пропилена через аллилхлорид, дихлоргидрин глицерина и эпихлоргидрин, упомянутый выше, был реализован в промышленности в 1948 г. Этот хлорный метод синтеза глицерина несмотря на его недостатки (затраты хлора и щелочи, образование сточных вод), сохранил свое значение до настоящего времени.

Технология процесса. В качестве гидролизующих агентов применяют 5—10 %-й раствор Na_2CO_3 или NaOH , который для обеспечения более высокой интенсивности процесса и повышения степени конверсии хлорпроизводного берут в избытке 10—25 % к стехиометрическому количеству. Ввиду наличия двух жидких фаз важное значение имеет увеличение поверхности их контакта. При непрерывных процессах это достигается обычно уже в насосе, во всасывающую линию которого подают оба реагента. Сохранение системы в эмульгированном состоянии обеспечивается турбулизацией потока за счет его достаточно большой линейной скорости. Это предопределяет использование реакторов типа змеевиков или многоходовых кожухотрубных аппаратов, что возможно при небольшом времени реакции. Когда ее продолжительность велика и продукт выпускают в небольшом масштабе, процесс осуществляют периодическим способом в автоклаве, перемешивая смесь мешалкой или барботируя через нее пар соответствующего давления.

Реакционную массу по окончании процесса дросселируют до атмосферного давления, причем целевой продукт переходит в газовую фазу (аллиловый спирт) или остается в жидкой (глицерин, фенолы в виде фенолятов). После этого летучие спирты выделяют ректификацией. При получении глицерина приходится отгонять всю воду, попутно отделяя NaCl ; при производстве фенолов подкисляют водную фазу и кристаллизуют образовавшиеся

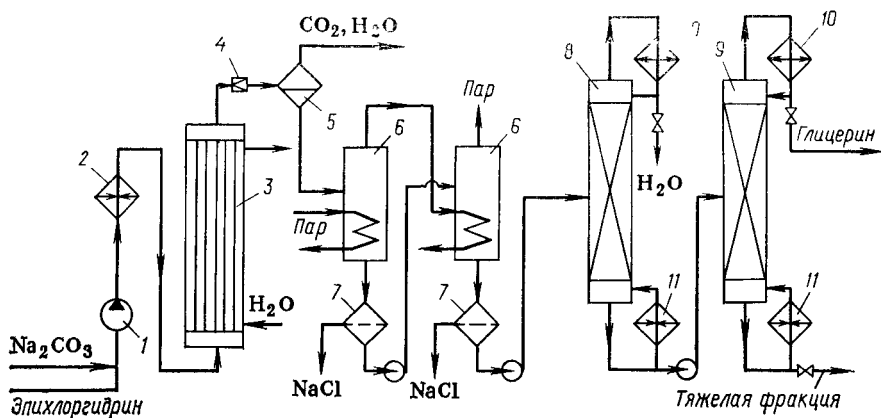


Рис 58 Технологическая схема получения глицерина хлорным методом
 1 — насос, 2 — подогреватель, 3 — реактор, 4 — дроссельный вентиль, 5 — сепаратор,
 6 — выпарные кубы, 7 — фильтры, 8 — колонна отгонки воды, 9 — колонна отделения
 тяжелой фракции, 10 — конденсатор дефлегматор, 11 — кипятильники

фенолы. Ниже этот процесс рассматривается на примере получения синтетического глицерина хлорным методом.

Схема синтеза глицерина из эпихлоргидрина (рис. 58). Эпихлоргидрин и 5—6 %-й раствор Na_2CO_3 эмульгируют в насосе 1, где смесь сжимают до 0,6—1,0 МПа, и закачивают ее через подогреватель 2 в трубчатый реактор 3. В нем протекают описанные ранее реакции и образуются глицерин и его простые эфиры. Реакционную смесь дросселируют в клапане 4 до атмосферного давления, а в сепараторе 5 отделяют газовую фазу (CO_2 и водяные пары) от жидкой (водные растворы глицерина, его эфиров, NaCl и непревращенного Na_2CO_3). Ввиду большого различия в летучестях воды и глицерина основную массу воды отделяют выпариванием: жидкость проходит последовательно выпарные кубы 6, из которых первый обогревается посторонним паром, а второй, работающий в вакууме, — соковым паром из первого куба. После каждого выпарного аппарата жидкость проходит фильтры 7, где отделяется NaCl .

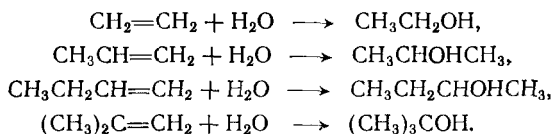
Примерно 80 %-й глицерин после выпаривания подвергают вакуум-ректификации в колонне 8 для отделения остатков воды и в колонне 9 для удаления высококипящих эфиров глицерина, остающихся в кубе. Дистиллят последней колонны представляет собой 98—99 %-й глицерин. Его часто подвергают дополнительной очистке (обесцвечиванию), адсорбируя окрашенные примеси активным углем.

ГИДРАТАЦИЯ И ДЕГИДРАТАЦИЯ

Этими методами в крупных масштабах получают различные вещества, особенно низшие спирты и многочисленные ненасыщенные соединения.

Химия и теоретические основы процессов

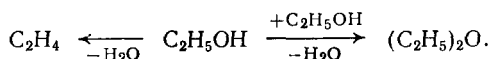
Присоединение воды к олефинам всегда происходит по правилу Марковникова, вследствие чего из этилена образуется этанол, из пропилена и *n*-бутена — изопропанол и *втор*-бутанол, а из изобутена — *трет*-бутанол:



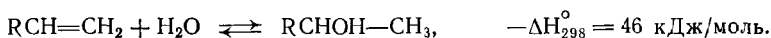
Гидратация по тройным связям ацетилен и нитрилов дает карбонильные соединения — ацетальдегид и амид:



Все эти превращения обратимы, однако отщепление воды от спиртов (и вообще от гидроксисодержащих соединений) может происходить в двух направлениях — как внутри- или межмолекулярное:



Термодинамика реакций. Рассмотрим равновесие основной реакции: гидратации — внутримолекулярной дегидратации:



Она протекает с выделением тепла, следовательно ее равновесие смещается вправо при понижении температуры. Дегидратации, наоборот, способствует нагревание. Изменение энергии Гиббса при гидратации этилена, пропилена и изобутена в зависимости от температуры представлено графически на рис. 59. Видно, что равновесие невыгодно для гидратации олефинов, так как при 150—300 °С, когда катализаторы процесса достаточно

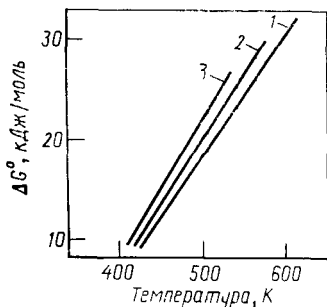


Рис. 59. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для гидратации этилена (1), пропилена (2) и изобутена (3)

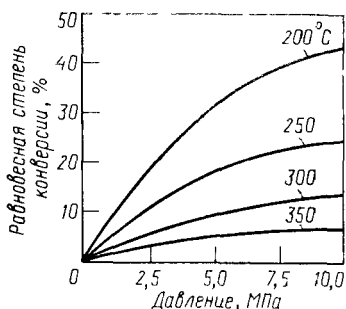


Рис. 60. Зависимость равновесной степени конверсии этилена в этанол от давления при разных температурах и соотношении $\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1$

активны, ΔG° имеет большую положительную величину и равновесие смещено в сторону дегидратации. При этом для олефинов разного строения различия в термодинамике рассматриваемых реакций незначительны.

Как показывает стехиометрия реакций, на их равновесие можно влиять, изменяя давление. Внутримолекулярной дегидратации, идущей с увеличением числа молей веществ, способствует пониженное или обычное давление. Наоборот, гидратации олефинов благоприятствует высокое давление, увеличивающее равновесную степень конверсии олефина. Так, последняя при 250—300°C и атмосферном давлении составляет всего 0,1—0,2 %, что совершенно неприемлемо для практических целей, но при 7—8 МПа и тех же температурах она возрастает до 12—20 %. Зависимость равновесной степени конверсии этилена при его гидратации от давления и температуры изображена на рис. 60, причем аналогичные кривые характерны и для других олефинов. Очевидно, что гидратации способствуют одновременное снижение температуры и повышение давления.

Рассмотрим теперь равновесие в системе межмолекулярная дегидратация спиртов — гидролиз простых эфиров:

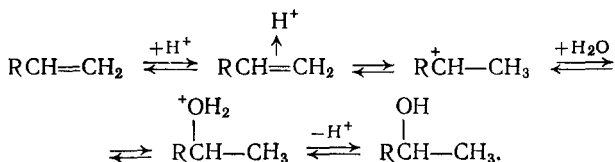


В случае этанола ее равновесие описывается уравнением

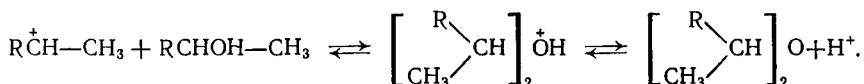
$$\lg K_p = -1,40 + 1200/T,$$

показывающим, что равновесие смещается вправо при снижении температуры. Следовательно, при 200—400°C внутри- и межмолекулярная дегидратация конкурируют друг с другом. Термодинамическим методом регулирования направления этих реакций является изменение давления. На образование простого эфира оно не влияет, но получению олефина его снижение благоприятствует.

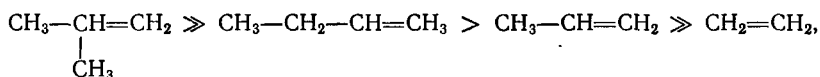
Механизм и кинетика реакций. Все рассматриваемые реакции принадлежат к числу кислотно-каталитических процессов. Типичными катализаторами гидратации являются достаточно сильные протонные кислоты: фосфорная кислота на носителе, поливольфрамовая кислота, сульфокатиониты. Для дегидратации используют фосфорную кислоту на носителе, оксид алюминия, серную кислоту, фосфаты (например, CaHPO_4) и др. Роль катализаторов при гидратации состоит в протонировании олефина через промежуточное образование π - и σ -комплексов, причем обратная реакция дегидратации идет через те же стадии, но в противоположном направлении:



При межмолекулярной дегидратации карбокатион не отщепляет протон, а взаимодействует с другой молекулой спирта:



Электрофильный механизм гидратации олефинов определяет уже отмеченное выше направление присоединения по правилу Марковникова, а также изменение реакционной способности олефинов в следующем ряду

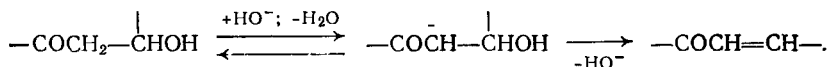


определяемом сравнительной стабильностью промежуточных карбокатионов. Для разных условий и катализаторов отношение реакционных способностей олефинов меняется, составляя, например, для 80 %-ной серной кислоты 16000 : 500 : 1 и увеличиваясь для менее сильных кислот. Это очень существенно для выбора условий гидратации, особенно температуры: последняя может быть более низкой (и более благоприятной для равновесия) для изобутена по сравнению с пропиленом и особенно с этиленом.

Равновесие гидратации — дегидратации, как мы видели выше, мало зависит от строения олефина и спирта, поэтому ряд реакционной способности олефинов к гидратации должен соответствовать аналогичному ряду спиртов по их способности к дегидратации:

Третичный > Вторичный > Первичный.

Эта способность особенно растет у β -кето- и β -нитроспиртов, электроноакцепторные группы которых повышают кислотность атомов водорода, находящихся при соседнем с НО-группой углеродном атоме. Это нередко делает возможным некаталитическую дегидратацию или даже катализ реакции основаниями:



При гетерогенно-каталитической внутри- и межмолекулярной дегидратации в газовой фазе кинетика процесса описывается соответственно следующими уравнениями:

$$r_{олеф} = \frac{k p_{сп}}{p_{сп} + K p_{H_2O}}, \quad r_{эф} = \frac{k (p_{сп}^2 - p_{эф} p_{H_2O} / K_p)}{p_{сп} + K p_{H_2O}}.$$

Они учитывают практическую необратимость внутримолекулярной дегидратации и тормозящее влияние спирта и воды, лучше адсорбирующихся на активных центрах катализатора.

При гидратации олефинов вода всегда находится в избытке, поэтому тормозящим влиянием спирта можно пренебречь:

$$r_{\text{РОН}} = k \left(p_{\text{олеф}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{K_p} p_{\text{сп}} \right) / p_{\text{H}_2\text{O}} = k \left(p_{\text{олеф}} - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{p_{\text{сп}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right).$$

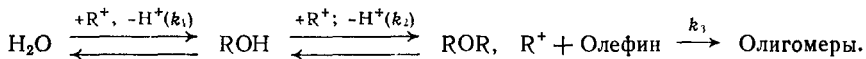
В ряде случаев роль воды более сложная. Так, фосфорная кислота, нанесенная на пористый носитель, образует на его поверхности жидкую пленку, которая абсорбирует воду из газовой фазы. При каждом данных температуре и парциальном давлении водяных паров в газовой фазе устанавливается фазовое равновесие, и фосфорная кислота в пленке имеет определенную концентрацию и соответствующую ей каталитическую активность. Последняя падает при снижении температуры и росте парциального давления воды, что ограничивает выбор этих параметров для каждого случая определенными рамками.

При катализе реакций гидратации — дегидратации при помощи сульфокатионитов было найдено такое кинетическое уравнение:

$$r = \frac{k C_{\text{сп}}}{1 + K_{\text{сп}} C_{\text{сп}} + (K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}})^2} + k' C_{\text{сп}}.$$

Первый его член соответствует катализу сульфогруппами катионита, а второй — специфическому катализу ионами гидроксония H_3O^+ . Если количество воды в смеси мало, в уравнении преобладает первое слагаемое, сильно зависящее от концентрации воды; повышение этой величины ведет к преобладанию второго слагаемого.

Побочные реакции и селективность процесса. При гидратации олефинов наряду с основной реакцией протекают олигомеризация олефина (получение низкомолекулярных полимеров) и образование простого эфира. Все они идут через промежуточную стадию карбокатиона, что можно изобразить схемой:



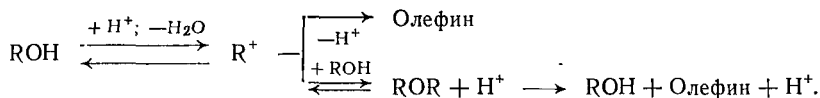
Для состояния системы, далекого от равновесия, из этой схемы вытекает следующее уравнение дифференциальной селективности:

$$\varphi_{\text{РОН}} = \frac{d[\text{РОН}]}{d[\text{Олефин}]} = \left(1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[\text{РОН}]}{[\text{H}_2\text{O}]} \right) / \left(1 + \frac{k_3}{k_1} \cdot \frac{[\text{Олефин}]}{[\text{H}_2\text{O}]} \right).$$

Из него ясно видно, что селективность растет при наличии избытка воды по отношению к олефину и образующемуся спирту. Спирт более реакционноспособен, чем вода $[(k_2/k_1) > 1]$, поэтому надо вести реакцию так, чтобы сохранялся большой избыток воды по отношению к спирту ($\approx 15:1$). Выход олигомеров зависит от способности олефинов к полимеризации (изобутен $>$ пропилен $>$ этилен). Образование олигомеров можно снизить, не только изменяя соотношение воды и олефина, но и уменьшая температуру, так как олигомеризация имеет более

высокую энергию активации по сравнению с гидратацией. Следует отметить, что при приближении к равновесию скорость гидратации и селективность падают, что делает невыгодным проведение реакции до степеней конверсии, близких к равновесным. При этом для каждого олефина и катализатора имеется некоторый оптимум соотношения реагентов, степени конверсии и температуры, зависящий от производительности и селективности процесса.

Для дегидратации спиртов установлена схема превращений, по которой эфир способен к разложению на олефин и спирт:



Внутримолекулярная дегидратация имеет более высокую энергию активации по сравнению с образованием простого эфира. По этой причине, а также из рассмотрения приведенной выше схемы следует, что дегидратацию с образованием ненасыщенной связи надо осуществлять при повышенной температуре и низком парциальном давлении или концентрации спирта. Дегидратацию с образованием простого эфира проводят при более низкой температуре, более высоких концентрации и парциальном давлении спирта (например, под некоторым давлением) и при неполной конверсии спирта в реакторе.

В результате рассматриваемых реакций нередко образуется еще один побочный продукт — альдегид или кетон, получающийся за счет дегидрирования спирта: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$.

Протонные кислоты не катализируют эту реакцию, но она становится возможной при использовании некоторых носителей или оксидных катализаторов. Из последних наиболее селективны к дегидратации (по сравнению с дегидрированием) ThO_2 и Al_2O_3 , в то время как многие оксиды обладают смешанным, а другие — преимущественно дегидрирующим действием.

Гидратация олефинов и ацетилена

Гидратация олефинов

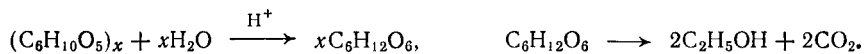
Гидратацией олефинов получают многие продукты.

Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ является жидкостью, кипящей при $78,3^\circ\text{C}$; с воздухом образует взрывоопасные смеси в пределах концентраций 3—20 % (об.). С водой дает азеотропную смесь, содержащую 95,6 % спирта и кипящую при $78,1^\circ\text{C}$. В виде такого ректификата этанол обычно и употребляют в технике.

Этанол принадлежит к числу многотоннажных и широко применяемых продуктов органического синтеза. Он является хорошим, хотя и огнеопасным растворителем; в больших количествах используется в пищевой и медицинской промышленности; служит горючим в жидкостных ракетных двигателях, антифризом

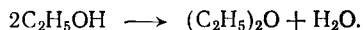
и т. д. Как промежуточный продукт органического синтеза этанол имеет важное значение для получения сложных эфиров, хлороформа, хлораля, диэтилового эфира, ацетальдегида и уксусной кислоты.

До недавнего времени производство этанола основывалось на пищевом сырье — сбраживание крахмала из некоторых зерновых культур и картофеля с помощью ферментов, вырабатываемых дрожжевыми грибами. Этот способ сохранился и до сих пор, но он связан с большими затратами пищевого сырья и не может удовлетворить промышленность. Другой метод, также основанный на переработке растительного сырья, заключается в гидролизе древесины (гидролизный спирт). Древесина содержит до 50 % целлюлозы, и при ее гидролизе водой в присутствии серной кислоты образуется глюкоза, которую подвергают затем спиртовому брожению:



Синтетический этанол получают гидратацией этилена.

Диэтиловый эфир (серный эфир) $(C_2H_5)_2O$ — жидкость, кипящая при 34,6°C. Он применяется главным образом как растворитель, но недостатком его является высокая пожароопасность. Ограниченные количества диэтилового эфира используют в медицине. Диэтиловый эфир образуется как побочный продукт при гидратации этилена, однако эти количества не покрывают всей потребности, и его специально синтезируют из этанола:



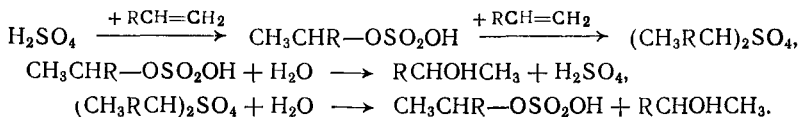
Изопропанол $CH_3CHONCH_3$ — жидкость (т. кип. 82,5°C), смешивающаяся с водой. Его пары дают с воздухом взрывоопасные смеси в пределах концентраций 2—12 % (об.). Образует с водой азеотропную смесь, содержащую 88 % спирта и кипящую при 80,3°C. Изопропанол нашел применение в качестве растворителя, заменяющего во многих случаях этанол. Кроме того, из него получают сложные эфиры, ацетон и т. д. Получают исключительно синтетическим путем, а именно гидратацией пропилена.

втор-Бутанол $CH_3CHONCH_2CH_3$ (т. кип. 99,5°C) и *трет-бутанол* $(CH_3)_3COH$ (т. кип. 82,8°C) представляют собой бесцветные жидкости (первый ограниченно растворим в воде, второй смешивается с ней во всех отношениях). Оба дают с водой азеотропные смеси соответственно с 68 и 78 % спирта. Из этих спиртов большое значение имеет *втор-бутанол*. Он применяется как растворитель, а также для получения сложных эфиров и метилэтилкетона $CH_3COC_2H_5$. Эти спирты получают гидратацией соответственно бутенов-1 и -2 или изобутена, в том числе фракции C_4 , освобожденной от бутадиена-1,3.

Простые эфиры изопропанола, *втор-* и *трет-бутанола*, получаемые побочно при гидратации соответствующих олефинов,

нашли применение в качестве растворителей. Из них наибольшее значение имеет *диизопропиловый эфир* $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{O}$, менее огнеопасный, чем диэтиловый эфир, и способный во многих случаях заменить его в качестве растворителя.

Сернокислотная гидратация олефинов. Это был первый и сохранившийся в некоторых случаях до сих пор метод гидратации олефинов. Он состоит в предварительной абсорбции олефинов серной кислотой с образованием моно- и диалкилсульфатов (эфиры серной кислоты) и их последующем гидролизе водой:



В зависимости от реакционной способности олефина и для подавления побочной полимеризации проводят абсорбцию при разных условиях: концентрация серной кислоты от 60 до 98 %, температура от 0 до 70 °С, давление от 0,2 до 2 МПа (первые цифры соответствуют изобутену, вторые этилену). Соотношение серной кислоты и олефина берут таким, чтобы на 1 моль H_2SO_4 поглощалось 1,2—1,3 моль олефина, что сокращает расход кислоты. При этих условиях, а также за счет гидролиза сульфатов водой, содержащейся в серной кислоте, реакционная масса состоит из моно- и диалкилсульфатов, H_2SO_4 , воды, спирта и побочных продуктов — простого эфира и полимеров.

Для абсорбции этилена и пропилена серной кислотой применяют аппараты двух типов. Первый из них (рис. 61, а) является горизонтальным абсорбером с мешалкой, на валу которой укреплено большое число дисков. Внутреннее пространство абсорбера примерно на $\frac{1}{3}$ заполнено серной кислотой, которая при вращении дисков образует туман, что повышает поверхность контакта фаз. Тепло реакции снимается водой, циркулирующей в рубашке. Этот аппарат работает периодически,

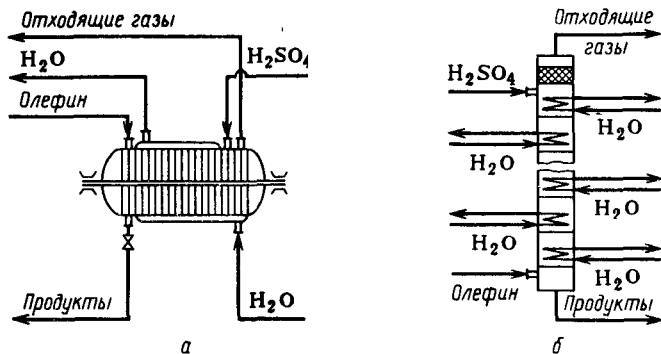


Рис. 61. Реакционные аппараты для сернокислотной гидратации этилена и пропилена:

а — горизонтальный абсорбер с дисковой мешалкой, б — колонный тарельчатый абсорбер непрерывного действия

но применение каскада из нескольких абсорберов позволяет перейти на непрерывный процесс.

Более прогрессивны непрерывно действующие аппараты колонного типа с 20—25 колпачковыми тарелками с высоким уровнем жидкости на них (рис. 61, б). На каждой тарелке в слое жидкости помещен трубчатый холодильник, через который циркулирует холодная вода, обеспечивающая отвод выделяющегося тепла. На верхнюю тарелку колонны подается свежая серная кислота необходимой концентрации, а из куба выходит реакционная масса заданного состава. Этилен (или пропилен) поступает снизу, противотоком к жидкости, барботирует через слой кислоты на каждой тарелке и выходит из колонны сверху, уже значительно разбавленным инертными примесями из исходного газа. В верхней части колонны имеется насадка, играющая роль брызгоуловителя.

Полученная на первой стадии реакционная масса поступает затем на стадию гидролиза сульфатов. Жидкость разбавляют водой и нагревают острым паром, в токе которого отгоняют спирт, простой эфир и полимеры. Их разделяют отстаиванием и ректификацией, получая спирт с выходом 90 %. Оставшаяся после гидролиза серная кислота имеет концентрацию 40—50 %. Ее используют для получения сульфата аммония или концентрируют, чтобы вернуть на абсорбцию и организовать ее рециркуляцию. В наличии этой отработанной кислоты и необходимости ее утилизации состоит главный недостаток сернокислотной гидратации олефинов.

Разновидностью этого процесса является сернокислотный метод извлечения изобутена из C_4 -фракций (глава 1); он отличается тем, что спирт и алкилсульфат, содержащиеся в смеси, подвергаются расщеплению с образованием не спирта, а изобутена, являющегося целевым продуктом.

Прямая гидратация олефинов. Отмеченные выше недостатки сернокислотного способа привели к разработке методов прямой гидратации олефинов, состоящей в непосредственном присоединении воды по двойной связи в присутствии кислотных катализаторов. Их преимущества состоят в одностадийности процесса, отсутствии расхода серной кислоты или установок по ее регенерации, более высоком выходе спирта ($\approx 95\%$), меньшей коррозии аппаратуры.

Наиболее распространенным катализатором для этого процесса является фосфорная кислота на твердом носителе (широкопористый силикагель, алюмосиликат). Выбор параметров процесса наряду с отмеченными ранее факторами обусловлен экономическими соображениями, особенно снижением энергетических затрат на получение пара и рециркуляцию непревращенных веществ. Температура противоположным образом влияет на равновесие и на скорость; кроме того, ее повышение ведет к усиленной полимеризации олефина и уносу фосфорной кислоты с носителя. Поэтому гидратацию этилена ведут при

260—300 °С, когда для поддержания нужной концентрации H_3PO_4 в поверхностной пленке катализатора требуется высокое парциальное давление водяного пара (2,5—3,0 МПа). Чтобы повысить степень конверсии водяного пара, получить не слишком разбавленный спирт и этим снизить расход энергии, работают при некотором избытке этилена [(1,4—1,6) : 1]. Это предопределяет выбор общего давления 7—8 МПа, когда равновесная степень конверсии этилена равна 8—10 %. Однако фактическую степень конверсии поддерживают на уровне 4 %, что позволяет работать при достаточно высоких объемной скорости (2000 ч⁻¹) и удельной производительности катализатора по спирту [180—220 кг/(м³·ч)], получая после конденсации 15 %-й этанол.

Разбавление олефина инертными примесями неблагоприятно сказывается на равновесии и скорости реакции. Поэтому, в отличие от сернокислотной гидратации, исходный олефин должен быть достаточно концентрированным (97—99 %). При его рециркуляции инертные примеси постепенно накапливаются, причем предельно допустимой считается 85 %-я концентрация олефина в рециркулирующем газе. Для ее поддержания необходимо отдувать часть рециркулирующего газа.

Реакция проводится в аппарате непрерывного действия, который называют гидрататором. Он представляет собой полую стальную колонну диаметром 1,5 и высотой 10 м. Во избежание коррозии под действием фосфорной кислоты выкладывают корпус и днище листами красной меди. Катализатор насыпают в реактор высоким слоем на опорный перфорированный конус. Смесь олефина и паров воды, предварительно нагретая до температуры реакции, поступает сверху, проходит слой катализатора и выводится из нижней части гидрататора. Ввиду малой степени конверсии и небольшой теплоты реакции не нужно иметь в аппарате специальные устройства для охлаждения.

В процессе гидратации происходит постепенный унос фосфорной кислоты с поверхности носителя, и через 400—500 ч катализатор теряет активность. Для удлинения этого срока рекомендовано в процессе синтеза подпитывать катализатор фосфорной кислотой. Однако и в этом случае катализатор со временем требуется заменять, так как на его поверхности появляются смолистые отложения, а носитель становится чрезмерно хрупким. Свежий катализатор готовят пропиткой носителя 60—65 %-й фосфорной кислотой с последующей сушкой при 100 °С. Он содержит 35 % свободной фосфорной кислоты.

Производство этанола. Из-за малой степени конверсии реагентов и высоких температуры и давления при прямой гидратации этилена важнейшее значение имеют вопросы рециркуляции веществ и экономии энергии. Существующие схемы процессов заметно различаются, в особенности происхождением водяного пара, требуемого для синтеза, и степенью очистки целевого продукта. Водяной пар соответствующих параметров нередко берут со стороны (как принято в СССР) или получают на этой же

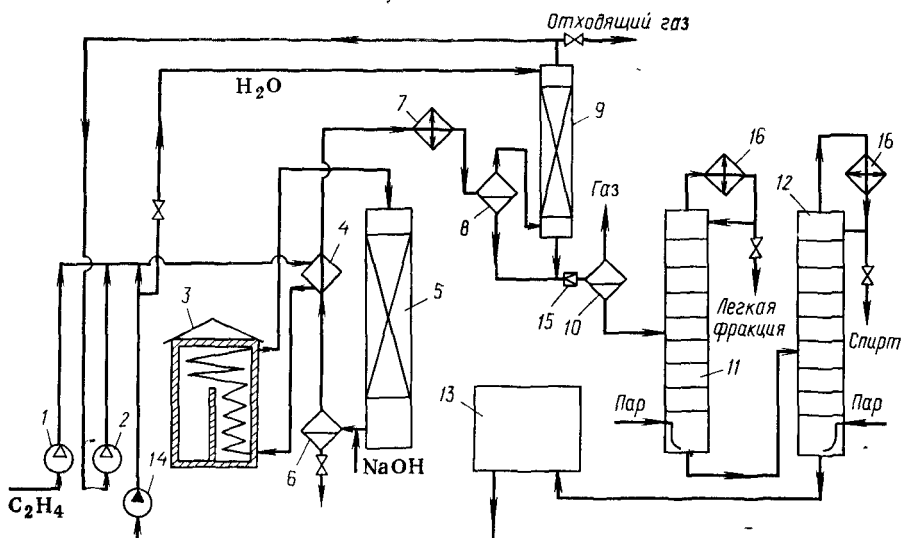


Рис. 62. Технологическая схема получения этанола:

1, 2 — компрессоры, 3 — трубчатая печь, 4 — теплообменник, 5 — реактор, 6 — солеотделитель, 7 — холодильник, 8, 10 — сепараторы; 9 — абсорбер, 11 — колонна отгонки легкой фракции, 12 — колонна отгонки этанола; 13 — установка ионообменной очистки оборотной воды, 14 — насос; 15 — дроссельный вентиль; 16 — конденсаторы

установке в трубчатой печи. В последнем случае можно организовать водооборот технологической воды. Схема такого процесса изображена на рис. 62.

Свежий и рециркулирующий этилен сжимают до 8 МПа в компрессоре 1 и циркуляционном компрессоре 2, смешивают с рециркулирующим водным конденсатом и нагревают в теплообменнике 4 горячими реакционными газами. Затем смесь дополнительно нагревают до 280—330 °С в трубчатой печи 3 и подают в реактор 5. Реакционные газы содержат пары фосфорной кислоты, и их прежде всего нейтрализуют, впрыскивая водный раствор NaOH. Образующиеся фосфаты отделяют в солеотделителе 6. Тепло газов утилизируют в теплообменнике 4 и после дополнительного охлаждения в водяном холодильнике 7 разделяют жидкую и газовую фазы в сепараторе 8 высокого давления.

Газы еще содержат пары спирта, которые улавливают водой в абсорбере 9. Освобожденный от спирта газ рециркулируют с помощью компрессора 2, но часть его сбрасывают в линию топливного газа, чтобы избежать чрезмерного накопления инертных примесей. Водный конденсат после сепаратора 8 и жидкость из абсорбера 9 дросселируют и в сепараторе 10 низкого давления отделяют от растворенных газов, которые используют как топливо. Из сепаратора 10 вытекает 15 %-й водный раствор этанола, содержащий диэтиловый эфир, ацетальдегид и низкомолекулярные полимеры этилена. Этот раствор подвергают ректификации в колоннах 11 и 12. В первой отгоняют наиболее лету-

чие диэтиловый эфир и ацетальдегид, а во второй — этанол (в виде азеотропной смеси, содержащей 95 % спирта и 5 % воды), причем обогрев осуществляют острым паром. В кубе колонны 12 остается вода, которую очищают на ионообменной установке 13 от солей и возвращают на смешение с этиленом и гидратацию, организуя замкнутый водооборот технологической воды.

Синтез изопропанола. Способы прямой гидратации пропилена более разнообразны, чем для этилена. Существует газофазная гидратация с фосфорнокислотным катализатором, аналогичная описанной для синтеза этанола. Ввиду более высокой реакционной способности пропилена температура реакции составляет $\approx 200^\circ\text{C}$, когда равновесие более благоприятно для гидратации. Поэтому давление при синтезе можно снизить до 2—3 МПа. При этом, чтобы предотвратить чрезмерное образование диизопропилового эфира, приходится ограничивать степень конверсии водяных паров уровнем 4—5 %, что позволяет после конденсации получить 15—20 %-й спирт. Наоборот, степень конверсии пропилена может быть существенно более высокой, что достигается регулированием состава исходной смеси: при синтезе изопропанола, в отличие от гидратации этилена, используют избыток водяного пара и доводят степень конверсии пропилена до 10—12 %. Все это существенно улучшает технико-экономические показатели производства по сравнению с прямой гидратацией этилена и тем более с сернокислотным методом.

При жидкофазной гидратации пропилена в качестве катализатора применяют сульфокатионит (сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом; размер частиц 0,2—0,9 мм). Он активен для гидратации пропилена уже при $130\text{--}150^\circ\text{C}$. При 6—10 МПа и мольном отношении $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_3\text{H}_6 = (12,5\text{--}15) : 1$ степень конверсии пропилена достигает 75—80 %. На одной из крупных установок в ФРГ выход спирта и эфира достигает соответственно 94 и 3,5 % при сроке службы катализатора 8 месяцев. Синтез осуществляют в колонном реакторе с четырьмя слоями катализатора (рис. 63) при прямоточном движении (сверху вниз) газообразного пропилена и воды, омывающей зерна катализатора. Для регулирования температуры снимают выделяющееся тепло за счет подачи части воды в недостаточно подогретом состоянии между слоями катализатора. Одновременно это позволяет создать близкий к оптимальному для обратимой экзотермической реакции профиль температуры, понижающейся по мере протекания реакции.

Другой жидкофазный процесс основан на применении в качестве катализатора поли-

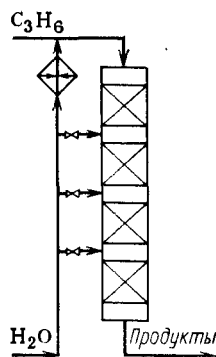


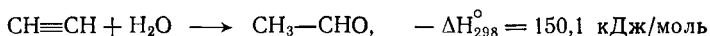
Рис. 63. Реакционный узел для гидратации пропилена на сульфокатионите

вольфрамовой кислоты при 240—270 °С и 15—20 МПа, когда степень конверсии пропилена составляет 60—70 %, а селективность по изопропанолу доходит до 98 %.

Аналогичным образом прямой гидратацией *n*-бутенов можно получать *втор*-бутанол. Существует и способ прямой гидратации изобутена на сульфокатионите, являющийся составной частью переработки С₄-фракций и служащий для извлечения изобутена.

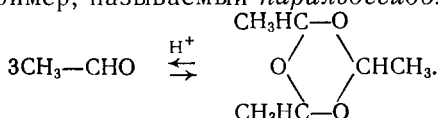
Гидратация ацетилена

Гидратация ацетилена по реакции Кучерова



долгое время была единственным промышленным методом получения ацетальдегида, но теперь имеется более эффективный способ его синтеза из менее дорогостоящего этилена. В связи с этим гидратация ацетилена стала малоперспективной, однако ранее созданные цеха получения ацетальдегида из ацетилена пока продолжают работать.

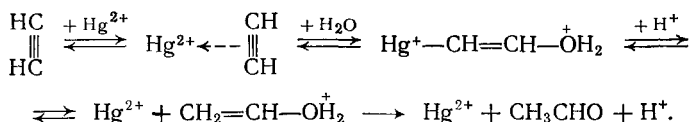
Ацетальдегид является летучей жидкостью (т. кип. 20,8 °С), полностью смешивается с водой и дает с воздухом взрывоопасные смеси в пределах концентраций 4—57 % (об.). Применяют в крупных масштабах для производства уксусной кислоты, уксусного ангидрида, *n*-бутанола, пентаэритрита $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ и других ценных продуктов. В присутствии кислот дает жидкий циклический тример, называемый *паральдегидом*:



Реакция обратима, поэтому паральдегид можно во многих случаях использовать вместо ацетальдегида.

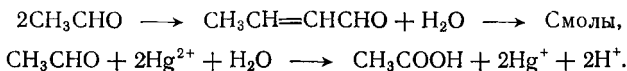
Гидратация с ртутным катализатором, предложенным М. Г. Кучеровым, проводится в жидкой фазе путем барботирования ацетилена через 10—20 Д-ю серную кислоту, содержащую 0,5—0,6 % HgO , который находится в растворе в виде HgSO_4 .

Реакция практически необратима и имеет не такой механизм, как гидратация олефинов. Считают, что образуется комплекс ацетилена с Hg^{2+} , дальнейшие превращения которого ведут к получению ацетальдегида:



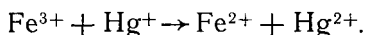
В указанных выше условиях наряду с гидратацией ацетилена протекают два побочных процесса — конденсация ацетальдегида

с образованием кротонового альдегида и смол и восстановление ацетальдегидом солей ртути с превращением их в неактивную форму:



Развитие побочных реакций можно в значительной степени уменьшить, снижая концентрацию альдегида в реакционной жидкости. Это достигают путем непрерывной отдувки образовавшегося ацетальдегида в токе непревращенного ацетилена, который подают на реакцию в 2—2,5-кратном избытке.

Ввиду крайней нежелательности восстановления ртутных солей и их быстрого дезактивирования на практике применяют еще один способ увеличения срока службы катализатора. В реакционный раствор добавляют соль трехвалентного железа, которая способна окислять восстановленную форму ртути снова в двухвалентное состояние:



Соль железа добавляют в избытке по отношению к ртути ($\approx 4\%$ в расчете на Fe_2O_3), поэтому катализаторный раствор работает достаточно длительное время. Однако в нем постепенно накапливаются соли двухвалентного железа, и раствор направляют на регенерацию, состоящую в окислении азотной кислотой. Несмотря на все эти мероприятия, ртуть все же теряется в виде шлама вместе с продуктами осмоления. Ее расход составляет 1,0—1,5 кг на 1 т ацетальдегида.

Схема реакционного узла жидкофазной гидратации ацетилена изображена на рис. 64, а. Реактором служит пустотелая колонна, футерованная кислотоупорными плитками и имеющая в верхней расширенной части слой насадки, играющей роль

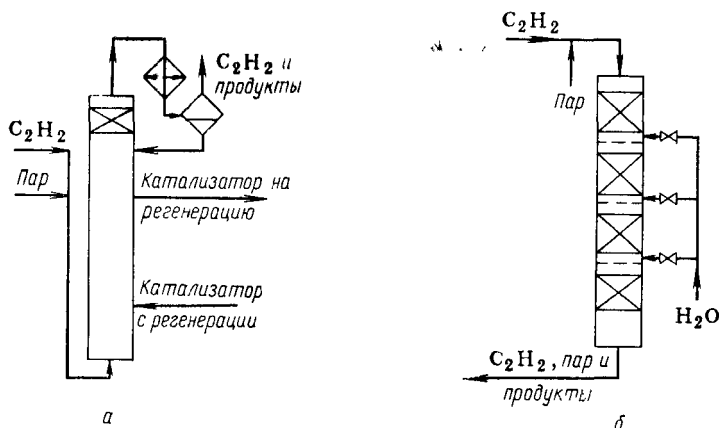


Рис. 64. Реакционные узлы для гидратации ацетилена:

а — жидкофазный процесс с ртутным катализатором; б — газофазный процесс с гетерогенным нертутным катализатором

брызгоуловителя. Реактор заполнен катализаторной жидкостью описанного состава, через которую барботирует ацетилен, вводимый в низ колонны. Реактор не имеет поверхностей теплообмена и работает при 90 °С автотермически: выделяющееся тепло отводится за счет испарения воды, которая конденсируется в обратном холодильнике и возвращается в реактор. Часть катализаторного раствора непрерывно отводят на регенерацию и заменяют регенерированным раствором. Из газовой смеси, выходящей из реакционного узла, абсорбируют водой ацетальдегид, возвращают ацетилен на реакцию, а водный раствор ацетальдегида подвергают ректификации.

Гидратация с нертутными катализаторами. Один из крупных недостатков описанного способа состоит в применении токсичных и дорогостоящих ртутных солей в качестве катализаторов. Поэтому длительное время велись поиски нертутных катализаторов, которыми являются фосфорная кислота, фосфаты магния, цинка и кадмия. Все они менее активны по сравнению с ртутными солями и работают лишь при высоких температурах как гетерогенные катализаторы. Из них нашла практическое применение смесь состава $\text{CdHPO}_4 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, обладающая кислотными свойствами и содержащая металл той же группы периодической системы, что и ртуть. Эта смесь активна при 350—400 °С.

При газовой гидратации ацетилена невозможно удалять ацетальдегид по мере его образования, вследствие чего побочная реакция кротоновой конденсации становится особенно опасной. Она имеет более высокую энергию активации по сравнению с гидратацией, поэтому один из способов повышения селективности состоит в устранении перегрева и организации оптимального теплового режима процесса. Другой способ — применение большого избытка водяного пара и поддержание неполной конверсии ацетилена в реакторе, что ускоряет гидратацию, замедляя в то же время кротоновую конденсацию альдегида. При объемном соотношении водяного пара и ацетилена, равном (7—10):1, и 40—50 %-й степени конверсии ацетилена выход ацетальдегида составляет 89 %, а побочно образуется 6—7 % кротонового альдегида, 0,5—1 % уксусной кислоты и 0,3 % ацетона.

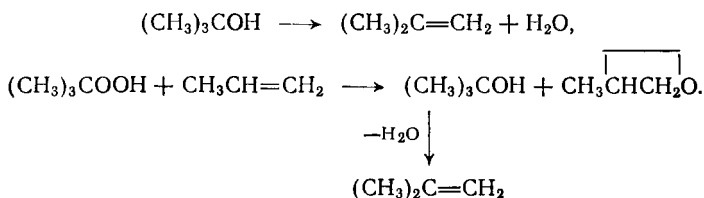
Газовую гидратацию ацетилена проводят в колонном аппарате с несколькими сплошными слоями катализатора (см. рис. 64, б). Предварительно нагретую смесь водяных паров и ацетилена вводят в верхнюю часть реактора, а снизу отводят реакционные газы на конденсацию и разделение. Аппарат не имеет поверхностей теплообмена — сьем выделяющегося тепла осуществляют за счет испарения водного конденсата, вбрызгиваемого в пространство между слоями катализатора. Они разделены, кроме того, колпачковыми тарелками, препятствующими попаданию брызг в последующие слои катализатора.

Кроме сравнительно низкого выхода ацетальдегида, существенным недостатком газофазного процесса является небольшой срок службы катализатора — его приходится регенерировать каждые 100 ч. С учетом этого общий срок службы катализатора составляет всего 2500 ч.

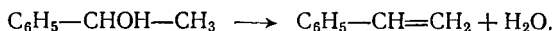
Процессы дегидратации

Дегидратация с образованием ненасыщенных соединений. Раньше этот процесс служил для получения низших олефинов из соответствующих спиртов, для чего применяли катализ серной кислотой в жидкой фазе при 100—160°C или вели газофазный процесс с катализатором Al_2O_3 при 350—400°C. В связи с наличием более дешевых источников низших олефинов процесс сохранил значение лишь для получения изобутена.

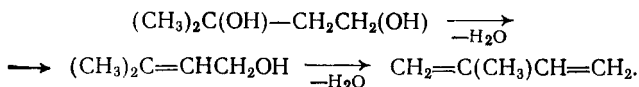
В одном из вариантов он применяется для извлечения изобутена из C_4 -фракций газов крекинга и пиролиза (глава 1), когда одна из стадий состоит в дегидратации *трет*-бутанола при катализе серной кислотой или сульфокатионитом. В другом варианте дегидратация с получением изобутена проводится с *трет*-бутанолом, образовавшимся при гидропероксидном способе получения пропиленоксида:



В этом и других случаях дегидратация с образованием ненасыщенных веществ чаще всего является одной из стадий в производстве многих мономеров. Так, в одном из новых процессов производят стирол дегидратацией метилфенилкарбинола:

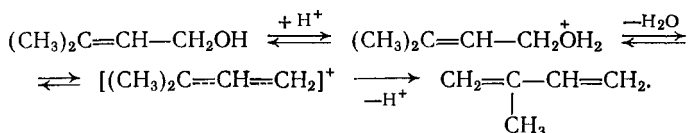


Известный метод синтеза изопрена из изобутена и формальдегида также связан с заключительной дегидратацией диола и ненасыщенного спирта:

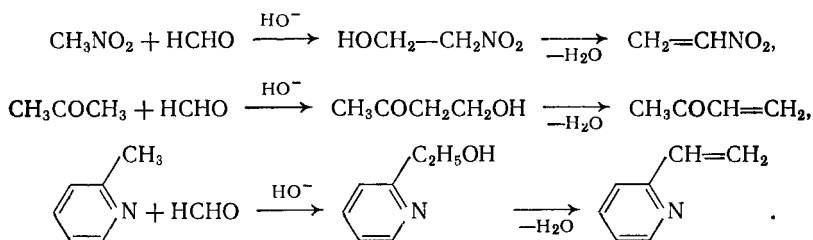


При отщеплении первой молекулы воды от диола получается смесь ненасыщенных спиртов разного строения, но все они при дальнейшей дегидратации дают изопрен, причем реакция

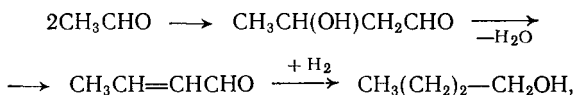
сопровождается перемещением двойных связей:



Другой вариант получения ненасыщенных соединений, состоящий во введении винильной группы путем реакций типа альдольной конденсации с последующей дегидратацией, можно проиллюстрировать примерами синтеза нитроэтилена, винилметилкетона и 2-винилпиридина:

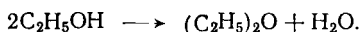


Дегидратация является также одной из стадий получения эфиров метакриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$, некоторых первичных спиртов, например *n*-бутанола



2-этилгексанола, метилизобутилкетона и многих других веществ, которые еще встретятся в дальнейшем изложении.

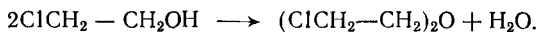
Дегидратация с образованием простых эфиров. Ранее уже говорилось о побочном образовании простых эфиров при гидролизе хлорпроизводных и гидратации олефинов. Этим путем получают все необходимое количество таких эфиров, как диизопропиловый. Однако диэтиловый эфир имеет довольно широкое применение, и его специально производят межмолекулярной дегидратацией этанола при 250°C на гетерогенном катализаторе Al_2O_3 :



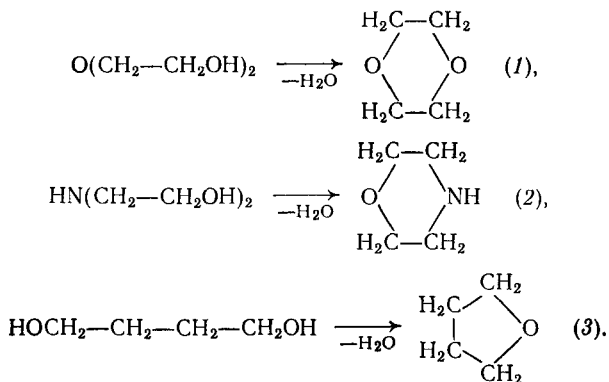
Возможность использования этого же способа для синтеза простых эфиров из изопропанола и высших спиртов ограничена развитием побочного образования олефинов. Вследствие этого большинство эфиров получают в жидкой фазе при более низкой температуре с применением кислотных катализаторов — серной, фосфорной, арилсульфокислот. Метод годится главным образом для синтеза симметричных эфиров, имеющих одинаковые алкильные группы, так как при дегидратации смеси двух спиртов выход смешанного эфира невелик:



Из симметричных простых эфиров с прямой цепью углеродных атомов интерес представляет β, β' -дихлордиэтиловый эфир (*хлорекс*), являющийся ценным растворителем и экстрагентом, а также исходным веществом для получения полисульфидных полимеров. Его производят дегидратацией безводного этиленхлоргидрина на кислотном катализаторе;



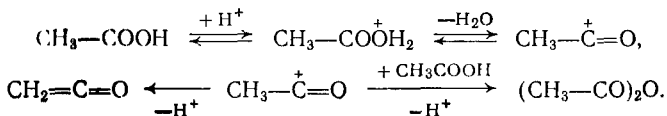
Двухатомные спирты при кислотном катализе способны к замыканию стабильных пяти- или шестичленных циклов. Этим путем из диэтиленгликоля получают *диоксан* (1), из диэтаноламина — *морфолин* (2), из бутандиола-1,4 — *тетрагидрофуран* (3). Все эти вещества (1—3) являются растворителями:



Дегидратация карбоновых кислот. Этот процесс занимает несколько особое положение по сравнению с другими реакциями дегидратации. В данном случае продуктами внутри- и межмолекулярной дегидратации являются кетен и уксусный ангидрид:



Эти реакции эндотермичны, и их равновесие смещается вправо только при высокой температуре: 500—600°C в случае образования ангидрида и 700°C в случае образования кетена. Отметим, что при образовании кетена на равновесное превращение положительно влияет и пониженное давление. Обе реакции протекают в присутствии гетерогенных катализаторов кислотного типа (фосфаты и бораты металлов) или паров фосфорной кислоты, которую можно вводить в исходную смесь в виде эфиров, легко гидролизующихся в свободную кислоту. Механизм реакции в общем подобен другим процессам дегидратации:

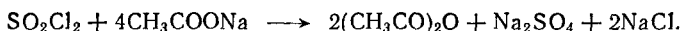


Кетен — газ с резким запахом, конденсирующийся в жидкость при -41°C . Обладает высокой реакционной способностью, взаимодействуя с различными веществами с образованием уксусной кислоты и ее производных. В частности, с уксусной кислотой он дает уксусный ангидрид:

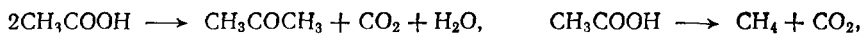


Уксусный ангидрид представляет собой жидкость с резким запахом (т. кип. 141°C). Он является важным продуктом органического синтеза, широко применяемым в качестве ацетилирующего средства при синтезах эфиров уксусной кислоты, трудно получаемых другими путями, — ацетатов фенолов, ацетатов третичных спиртов и особенно ацетата целлюлозы и ацетатного волокна.

Уксусный ангидрид раньше получали хлорным методом — из сульфурилхлорида и ацетата натрия:



Ввиду большого расхода реагентов и образования отходов солей этот способ был вытеснен дегидратацией уксусной кислоты. Последнюю можно осуществить двумя путями: межмолекулярной дегидратацией или через промежуточное образование кетена. В обоих случаях получаемая газовая смесь содержит очень реакционно-способные уксусный ангидрид или кетен и воду, которые могут легко превращаться при охлаждении обратно в уксусную кислоту. Поэтому надо отделить воду из реакционных газов так, чтобы она не успела прореагировать с кетеном или уксусным ангидридом. При прямом синтезе уксусного ангидрида это достигается быстрым охлаждением реакционного газа с введением азеотропной добавки (этилацетат), которая вместе с водой отделяется от конденсата, разделяемого далее на уксусный ангидрид и уксусную кислоту. При способе с промежуточным образованием кетена быстро охлаждают реакционные газы до 0°C , и из них конденсируются непревращенная уксусная кислота и вода. Остаточный газ пропускают через колонну, орошаемую уксусной кислотой, где образуется уксусный ангидрид. Побочно при этих реакциях получают ацетон и метан



но выход уксусного ангидрида достаточно высок и равен 90 %.

Технология процессов. Процессы дегидратации осуществляют двумя основными методами: в жидкой и газовой фазе.

Жидкофазную дегидратацию используют в тех случаях, когда продукт или исходные реагенты недостаточно стабильны при повышенных температурах газофазного процесса. Это относится к синтезу хлорекса, диоксана и морфолина, но в жидкой фазе часто дегидратируют также нитроспирты, гидроксильдегиды и гидроксикетоны, которые можно превращать в соответствующие ненасыщенные вещества и в газовой фазе. В качестве

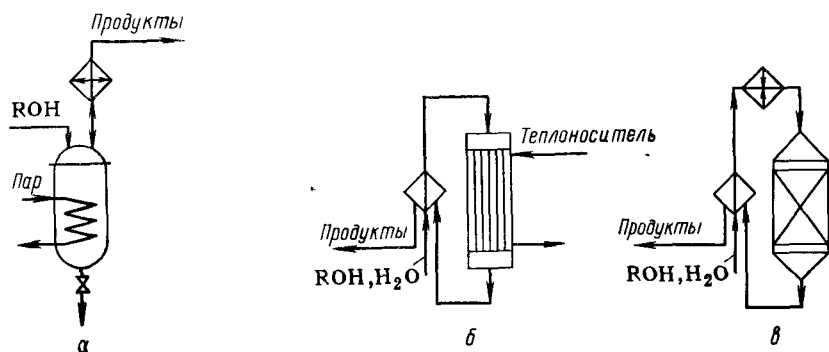


Рис. 65 Реакционные узлы для жидкофазного (а) и газозфазных (б, в) процессов дегидратации

катализаторов используют серную кислоту (концентрацией до 70 %), фосфорную кислоту, кислые фосфаты кальция или магния, сульфокатиониты (последние при температуре до 150°C). Процесс ведут при температуре от 100 до 160—200°C и обычном давлении.

Жидкофазную дегидратацию (рис. 65, а) чаще всего осуществляют непрерывно двумя основными способами. В первом из них процесс ведут, непрерывно отгоняя от катализаторного раствора более летучие продукты — целевое ненасыщенное вещество или простой эфир и воду, которые часто дают легкокипящие азеотропные смеси. Реактор обогревают паром и в аппарат непрерывно подают исходный органический реагент. Над реактором находится обратный конденсатор (иногда дефлегмирующая колонка), с помощью которого можно регулировать возврат конденсата, поддерживая концентрацию катализатора постоянной.

Второй способ применяют для проведения практически необратимых и достаточно быстрых реакций отщепления H_2O с образованием нитроолефинов, ненасыщенных альдегидов и кетон и других веществ. Он заключается в пропускании подкисленного реагента через змеевиковый или трубчатый реактор при высокой температуре.

Газофазную дегидратацию используют для получения стирола (из метилфенилкарбинола), изопрена (из изопентандиолов или изопентенолов), изобутена (из трет-бутанола), диэтилового эфира (из этанола), тетрагидрофурана (из бутандиола-1,4), уксусного ангидрида (прямо из уксусной кислоты или через кетен) и других продуктов. Наиболее употребительными катализаторами являются фосфорная кислота на пористых носителях, оксид алюминия, кислые и средние фосфаты кальция или магния. Температура колеблется от 225—250°C (получение диэтилового эфира) до 700—720°C (дегидратация уксусной кислоты в кетен). Давление чаще всего обычное, но при получении

диэтилового эфира оно может составлять 0,5—1,0 МПа, а при дегидратации в кетен 0,02—0,03 МПа.

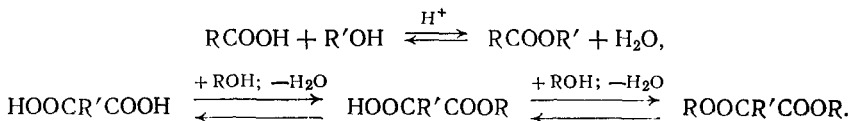
Газофазную дегидратацию также осуществляют двумя основными методами. Первый применяют для проведения эндотермических процессов внутримолекулярной дегидратации. Реактором служит обогреваемый теплоносителем трубчатый аппарат (см. рис. 65, б), в трубах которого размещен гетерогенный катализатор. Ввиду высокой металлоемкости этих аппаратов наибольшее распространение получили адиабатические реакторы со сплошным слоем гетерогенного катализатора (рис. 65, в), не имеющие поверхностей теплообмена. Они особенно пригодны для проведения слабозкотермичных реакций образования простых эфиров, когда температура легко регулируется по всему объему и поддерживается на оптимальном уровне. При эндотермических реакциях образования ненасыщенных соединений, чтобы поддерживать необходимый температурный режим, часто разбавляют исходную смесь перегретым водяным паром, который не дает смеси чрезмерно охладиться и в то же время способствует росту селективности реакции. Наконец, существуют установки с двумя последовательными реакторами адиабатического типа: газ, охладившийся в первом аппарате, перед подачей во второй аппарат подогревают до нужной температуры в теплообменнике при помощи подходящего теплоносителя.

ЭТЕРИФИКАЦИЯ

Реакциями этерификации в широком смысле слова называют все процессы, ведущие к образованию сложных эфиров. Здесь мы ограничим этот термин только реакциями кислот, их ангидридов и хлорангидридов со спиртами и олефинами, а также некоторыми превращениями сложных эфиров. Все эти превращения имеют важное практическое значение.

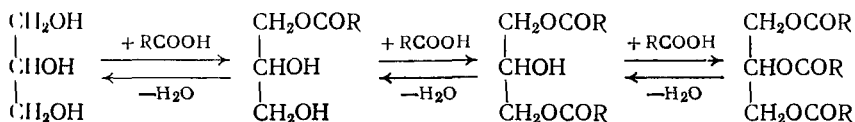
Химия и теоретические основы процесса

Важнейшей из реакций этерификации является обратимое взаимодействие органических или неорганических кислот со спиртами, идущее с образованием сложных эфиров и воды, а в случае двухосновных кислот получают два ряда эфиров — кислые и средние, выход которых зависит от соотношения исходных реагентов:

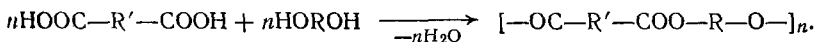


В свою очередь, для двух- и многоатомных спиртов возможно образование неполных и полных эфиров, что также определяется

соотношением взятых веществ:



Когда и кислота и спирт являются по меньшей мере бифункциональными, процесс протекает с образованием высокомолекулярных соединений, на чем основан синтез полиэфиров:

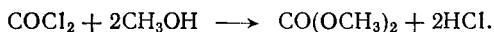


Все упомянутые реакции равновесны, причем обратные процессы представляют собой гидролиз сложных эфиров, часто называемый омылением.

Этерификацию спиртов карбоновыми кислотами можно осуществить в отсутствие катализаторов, но в этом случае она протекает медленно, и для достижения достаточной скорости требуется высокая температура (200—300°C). Все же, когда примесь катализатора трудно отмывается и ухудшает качество продукта, используют некаталитический процесс.

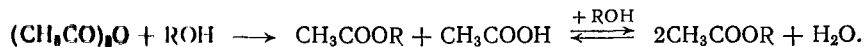
В присутствии кислотных катализаторов (H_2SO_4 , HCl , арилсульфокислоты, ионообменные смолы) этерификация и гидролиз сложных эфиров протекают при 70—150°C. Такой метод, осуществляемый в жидкой фазе, — обычный для синтеза большинства сложных эфиров. Катализаторами могут служить также гетерогенные контакты кислотного типа (Al_2O_3 , алюмосиликаты, фосфаты). В этом случае этерификация проводится в газовой фазе, но такой способ применяют относительно редко.

В некоторых случаях, например для угольной и фосфорной кислот, реакция со спиртами не приводит к желаемому результату, и для получения сложных эфиров этих кислот пользуются их хлорангидридами:



Хлорангидриды карбоновых кислот также пригодны для этерификации, но их применение ограничено ввиду большой стоимости хлорангидридов по сравнению с кислотами.

Вместо хлорангидридов можно применять ангидриды кислот. Их реакции со спиртами протекают в две стадии: вначале образуется сложный эфир и кислота, и в ряде случаев (например, получение ацетата целлюлозы) процесс на этом заканчивается. Однако в более жестких условиях выделившаяся кислота этерифицирует спирт по рассмотренной ранее обратимой реакции, причем используются обе ацильные группы ангидрида:

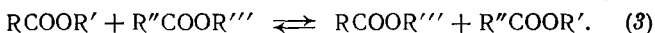
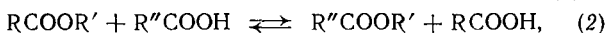
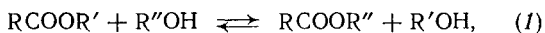


Первая стадия протекает при небольшом нагревании и ускоряется сильными минеральными кислотами. Очевидно, что

вторая стадия аналогична этерификации свободными кислотами и тоже требует кислотных катализаторов. Этерификация ангидридами кислот, обычно более дорогими, чем сами кислоты, тоже имеет ограниченное применение, но она становится типичной при использовании доступных циклических ангидридов двухосновных кислот (фталевого, малеинового и др.).

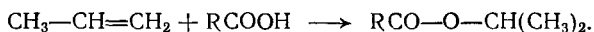
Из перечисленных этерифицирующих агентов наиболее активны хлорангидриды, меньше — ангидриды, еще меньше — сами карбоновые кислоты: $\text{RCOCl} > (\text{RCO})_2\text{O} > \text{RCOOH}$.

К рассматриваемому классу реакций относятся также алкоголиз (1) и ацидолиз (2) сложных эфиров и процессы переэтерификации (3). Они представляют собой реакции обменного разложения сложных эфиров со спиртами, кислотами или другим сложным эфиром:



Наибольшее значение имеет алкоголиз сложных эфиров, нередко используемый для практических синтезов. Алкоголиз, ацидолиз и переэтерификация, как и этерификация карбоновыми кислотами, катализируются сильными кислотами.

В последнее время приобретает значение прямая этерификация карбоновых кислот олефинами без стадии гидратации олефинов в спирты; реакция также ускоряется катализаторами кислотного типа:



Термодинамика реакций. Взаимодействие спиртов с карбоновыми кислотами в жидкой фазе протекает практически без какого-либо поглощения или выделения тепла ($\Delta H = 0$). Соответственно, алкоголиз, ацидолиз и переэтерификация также имеют тепловой эффект, близкий к нулю. Следовательно, константы равновесия этих реакций не зависят от температуры. В отличие от этого, этерификация спиртов хлорангидридами кислот, а также первая стадия этерификации спиртов ангидридами являются экзотермическими процессами.

Реакции карбоновых кислот со спиртами обратимы, причем несмотря на неидеальность смеси, равновесие хорошо описывается концентрационной константой равновесия:

$$K_c = [\text{RCOOR}'] [\text{H}_2\text{O}] / ([\text{RCOOH}] [\text{R}'\text{OH}]).$$

Константа равновесия зависит от строения кислоты и особенно от строения спирта. Для первичных насыщенных спиртов с прямой цепью константа равновесия при жидкофазной этерификации их уксусной кислотой равна 4,0—4,5 (при стехиометрическом количестве кислоты и спирта в исходной смеси это соответствует равновесной степени конверсии 66—68 %). Удлинение углеродной цепи в молекуле спирта ведет к некоторому умень-

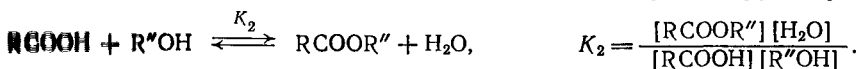
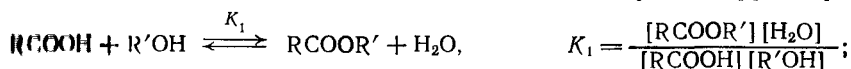
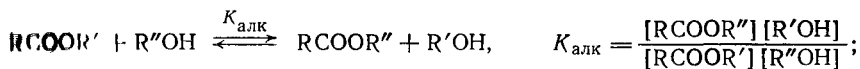
шенно константы равновесия. Вторичным насыщенным спиртам, а также аллиловому и бензиловому спиртам соответствует более низкая константа равновесия — от 2,0 до 2,5. Наименее благоприятно состояние равновесия при этерификации третичных спиртов и фенолов: константы равновесия для них очень малы — от 0,005 до 0,001, что при стехиометрическом соотношении исходных реагентов дает равновесную степень конверсии всего 6—10 %. Вследствие этого третичные спирты и фенолы этерифицируют обычно не свободными кислотами, а более активными хлорангидридами и ангидридами.

Влияние строения карбоновой кислоты на равновесие этерификации менее значительно и противоположно влиянию спирта. В этом случае с удлинением и разветвлением углеродной цепи в молекуле кислоты константа равновесия повышается. Так, для тризамещенных уксусных кислот при взаимодействии с первичными насыщенными спиртами в жидкой фазе она достигает 10, что наблюдается и для ароматических кислот.

В отличие от реакций в жидкой фазе, газофазная этерификация карбоновых кислот спиртами является экзотермической и имеет более высокую константу равновесия, зависящую от температуры. Так, при получении этилацетата в газовой фазе константа равновесия равна 30 при 150°C и 9 при 300°C.

Для повышения степени конверсии исходных реагентов в сложный эфир имеются различные методы. При жидкофазных реакциях наиболее эффективно отгонять из реакционной массы воду или эфир по мере их образования. Когда это невозможно, и также во всех процессах газофазной этерификации, чтобы повысить равновесную степень конверсии, берут избыток одного из реагентов, обычно наиболее дешевого. В обратном процессе — при гидролизе сложных эфиров — для увеличения степени конверсии, очевидно, необходимы другие условия, а именно проведение реакции в избытке воды.

Положение равновесия при алкоголизе, ацидолизе и перэтерификации определяется равновесием соответствующих процессов этерификации. Например, при алкоголизе и получении тех же сложных эфиров этерификацией имеем:



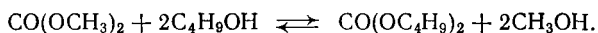
Делением выражений K_1 и K_2 друг на друга получаем:

$$K_2/K_1 = [\text{RCOOR}''] [\text{R}'\text{OH}] / ([\text{RCOOR}'] [\text{R}''\text{OH}]) = K_{\text{алк}}.$$

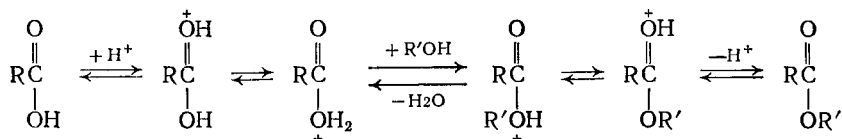
т. е. константа равновесия при алкоголизе равна частному от деления констант равновесия соответствующих реакций

этерификации. Вследствие этого равновесие реакций алкоголиза сильно зависит от строения спиртового остатка сложного эфира и строения реагирующего с ним спирта. Очевидно, что алкоголиз, например, этиловых эфиров третичными спиртами и фенолами, имеет ничтожную константу равновесия, но обратный процесс будет протекать почти до полной конверсии.

При алкоголизе сложных эфиров применяют методы повышения степени конверсии, аналогичные используемым в случае этерификации. Наибольший эффект дает удаление образующегося спирта из сферы реакции, в связи с чем алкоголиз проводится в большинстве случаев с целью получения эфиров более высококипящих спиртов, например:



Механизм и кинетика реакций. В большинстве случаев этерификация протекает по бимолекулярному механизму с разрывом ацил-кислородной связи, когда самой медленной стадией является атака протонированной кислоты молекулой спирта:



Все стадии равновесны, и обратная их последовательность ведет к гидролизу сложного эфира (или к алкоголизу, если вместо воды взять спирт). Данному механизму соответствует кинетическое уравнение

$$r = k_1[\text{H}^+] \{[\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}] - [\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]/K\},$$

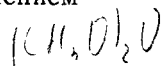
где k_1 — константа скорости прямой реакции, а K — константа равновесия

В практических условиях, при удалении из смеси летучих продуктов реакции (воды или эфира) их концентрация снижается, причем ее можно найти лишь с учетом кинетики массообмена. При некаталитической этерификации порядок прямой реакции по кислоте повышается, по разным данным, до 1,5–2, что объясняют автопротолизом кислоты или же тем, что одна из ее молекул осуществляет кислотный катализ процесса. Этому соответствует кинетическое уравнение:

$$r = k_1[\text{RCOOH}]^{0.5+1} \{[\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}] - [\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]/K\}.$$

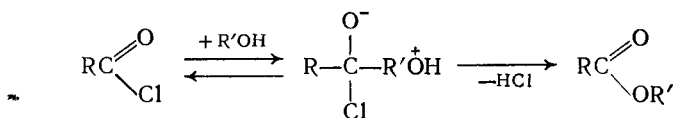
Механизм этерификации спиртов ангидридами при кислотном катализе аналогичен выше рассмотренному. Процесс четко делится на две стадии (рис. 66): быстрая реакция спирта с ангидридом, описываемая таким кинетическим уравнением

$$r = k[\text{H}^+][(\text{RCO})_2\text{O}][\text{R}'\text{OH}],$$



и медленная этерификация образующейся карбоновой кислотой, для которой верно первое из выведенных уравнений.

При этерификации хлорангидридами кислотный катализ отсутствует или выражен слабо. Бимолекулярному механизму реакции



соответствует кинетика второго порядка:

$$r = k[\text{RCOCl}][\text{R}'\text{OH}].$$

Зависимость реакционной способности кислотной и спиртовой компоненты от их строения одинакова при этерификации кислотами, ангидридами и хлорангидридами. Строение спирта влияет на скорость реакции таким же образом, как на ее равновесие, т. е. с удлинением и разветвлением алкильной группы скорость реакции снижается. Особенно медленно этерифицируются третичные спирты и фенолы — для них скорость реакции примерно в 100 раз меньше, чем для первичных спиртов. Вторичные спиртовые группы этерифицируются в 6—10 раз медленнее первичных.

Структурные изменения в молекуле карбоновой кислоты влияют на скорость этерификации противоположно их влиянию на равновесие. Так, удлинение и разветвление углеродной цепи карбоновой кислоты, которое, как мы видели выше, ведет к увеличению константы равновесия, снижает скорость реакции. Особенно медленно реагируют тризамещенные уксусные и ароматические кислоты: скорость их этерификации в 40—100 раз меньше, чем для уксусной кислоты. Наоборот, муравьиная кислота обладает самой высокой реакционной способностью.

В случае многоосновных кислот или их хлорангидридов первая функциональная группа реагирует быстрее последующих, но если они разделены достаточно длинной углеродной цепью, то различие становится небольшим. По этой причине данное явление особенно заметно для многоосновных кислот и хлорангидридов, у которых все функциональные группы находятся при одном атоме (H_2SO_4 , COCl_2 , POCl_3). Для них различие в реакционной способности при последовательной этерификации столь велико, что путем выбора условий реакции и дозирования спирта удается четко отделить

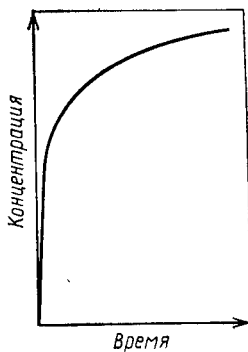
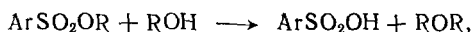


Рис. 88. Зависимость концентрации эфира при этерификации спирта ангидридом от времени реакции

каждую стадию:

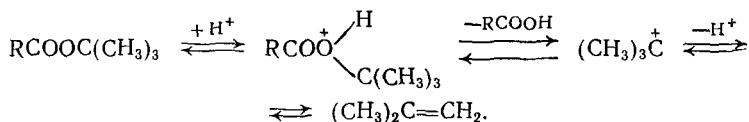


Реакции по алкил-кислородной связи и прямой синтез эфиров из олефинов. Кроме рассмотренных выше реакций по ацил-кислородной связи, типичных для этерификации и превращений сложных эфиров, возможны процессы, идущие с образованием или разрывом алкил-кислородных связей. Они нередко протекают с промежуточным образованием карбокатионов, и им способствует такое строение спиртовой и кислотной компоненты, которое благоприятствует поляризации алкил-кислородной связи или стабилизации карбокатиона. Именно по этой причине некоторые сложные эфиры, особенно эфиры серной и арилсульфокислот, являются известными алкилирующими агентами

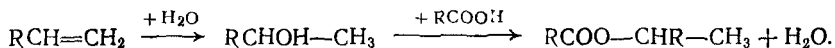


а простые эфиры нередко — побочными продуктами этерификации.

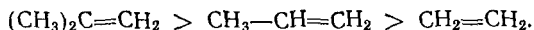
В случае карбоновых кислот подобные свойства больше проявляются у сложных эфиров третичных спиртов, при синтезе и превращениях которых побочно образуются изоолефины:



На обратном направлении этого процесса основан прямой синтез сложных эфиров из карбоновых кислот и олефинов. Реакция экзотермична и обратима, причем ее термодинамические характеристики можно рассчитать из последовательности процессов гидратации олефина и этерификации спирта:



Константа равновесия суммарной реакции равна произведению констант равновесия процессов гидратации и этерификации, являясь при прочих равных условиях наименьшей для изоолефинов, следовательно, для синтеза эфиров третичных спиртов. С другой стороны, реакционная способность олефинов зависит от стабильности промежуточных карбокатионов и изменяется в ряду:



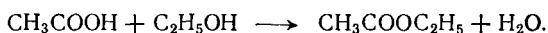
Для мало реакционно-способного этилена требуется слишком высокая температура, когда равновесие неблагоприятно для осуществления процесса. Поэтому реакция наиболее применима для пропилена и *n*-бутенов.

Технология синтеза эфиров карбоновых кислот

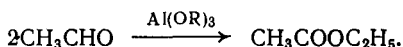
Получаемые продукты. Сложные эфиры карбоновых кислот имеют важное практическое значение в качестве растворителей, гидравлических жидкостей, смазочных масел, пластификаторов и мономеров.

Растворителями служат сложные эфиры более дешевых и доступных кислот и спиртов, прежде всего эфиры уксусной кислоты и низших спиртов. Все эти эфиры бесцветны и мало растворимы в воде. Их недостатки — значительная горючесть и пожароопасность.

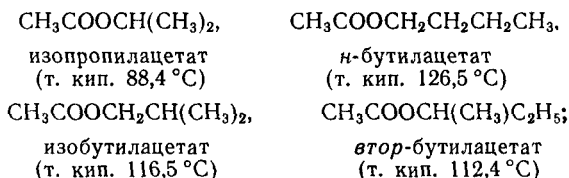
Этилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (т. кип. $77,1^\circ\text{C}$) получают этерификацией этанола уксусной кислотой:



Другой способ, также осуществленный в промышленности, состоит в превращении ацетальдегида по реакции Тищенко под влиянием алкоголята алюминия:



Сложные эфиры уксусной кислоты с одноатомными спиртами — гомологами этанола — также имеют важное значение; их получают этерификацией соответствующих спиртов уксусной кислотой. Из них заслуживают упоминания следующие:

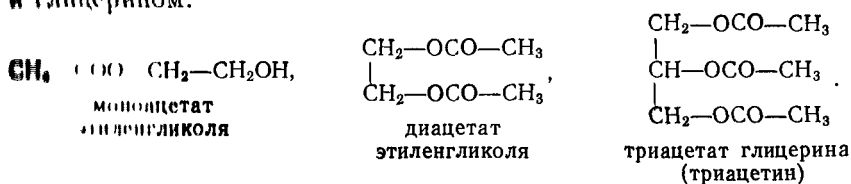


и технический **пентилацетат** $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$, представляющий собой смесь сложных эфиров **пентанолов**, получаемых гидролизом смеси хлорпентанов.

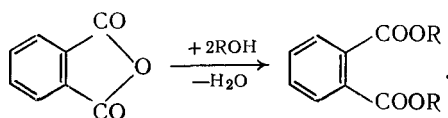
Для получения изопропил- и втор-бутилацетата в последнее время стали применять более эффективный способ прямого синтеза из пропилена или *n*-бутена и уксусной кислоты:



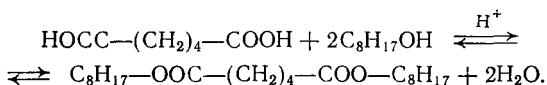
В качестве растворителей применяют также сложные эфиры уксусной кислоты с многоатомными спиртами — этиленгликолем и глицерином:



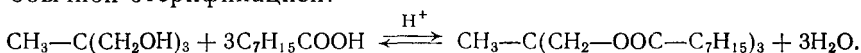
Как пластификаторы, наибольшее значение имеют сложные эфиры фталевой кислоты, получаемые из фталевого ангидрида и спиртов C_4-C_8 , особенно из изооктанола и 2-этилгексанола



Для этой же цели применяют соответствующие эфиры изофталевой (*м*-бензолдикарбоновая) кислоты. Во многих случаях сложноэфирные пластификаторы идентичны по составу сложнотэфирным смазочным маслам. Этими пластификаторами являются полные эфиры двухосновных алифатических кислот (адипиновая, метиладипиновая, себациновая) с высшими одноатомными спиртами (*н*-октанол, изооктанол, 2-этилгексанол, изононанол, изодеканол, бутилцеллозольв). Их получают этерификацией спиртов кислотами в присутствии кислотных катализаторов:

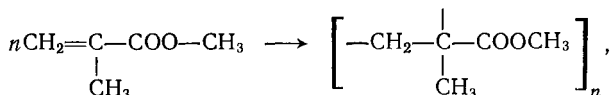


В качестве пластификаторов и смазочных масел применяют также полные эфиры ди-, три- и полиэтиленгликолей $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, пентаэритрита $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, триметилолэтана $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, триметилолпропана $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ и высших одноосновных кислот C_6-C_9 . Эти полные эфиры получают обычной этерификацией:



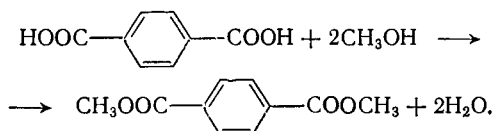
Так же синтезируют сложные эфиры α, α' -разветвленных, так называемых неокислот $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{COOR}$, которые отличаются высокой стабильностью к гидролизу и другим химическим превращениям.

Сложные эфиры ненасыщенных кислот и спиртов ввиду наличия в них двойных связей способны к полимеризации с образованием ценных продуктов. Важное значение имеют эфиры акриловой и метакриловой кислот, особенно *метилметакрилат* $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ (т. кип. $100,3^\circ\text{C}$). При полимеризации он дает *полиметилметакрилат* (органическое стекло, или плексиглас)



который широко используют для изготовления изделий бытового и технического назначения. Эфиры акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ образуют полимеры с низкой температурой размягчения, поэтому их применяют в виде сополимеров.

Для получения *полиэтилентерефталата*, применяемого для выработки важного синтетического волокна (терилен, или лавсан), используют *диметиловый эфир терефталевой кислоты* (г. пл. 140—141 °C):



Для получения полимера подвергают диметилтерефталат алкоголизу этиленгликолем

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2 + 2\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 + 2\text{CH}_3\text{OH}$
и затем поликонденсации.

В качестве мономеров в небольшом объеме применяют сложные эфиры аллилового спирта, например диаллилфталат. Виниловые эфиры здесь не рассматриваются, так как их получают способами, не относящимися к процессам этерификации.

Технология процесса. Технологические процессы синтеза сложных эфиров можно разделить на две главные группы: 1) жидкофазные процессы — некаталитические или гомогенно-каталитические, в которых химическая реакция в той или иной мере совмещена с процессом разделения; 2) гетерогенно-каталитические реакции в жидкой или газовой фазе, осуществляемые в проточных аппаратах без совмещения с разделительными процессами.

Процессы первой группы являются традиционными и наиболее распространенными в технологии этерификации. Их суть состоит в том, чтобы возможно полнее осуществить обратимый синтез сложного эфира, сдвигая равновесие за счет отгонки летучих продуктов (вода, сложный эфир или их азеотропная смесь). В этом отношении кислоты, спирты и их эфиры подразделяют на четыре вида.

1. Высококипящие эфиры малолетучих кислот и спиртов. К ним относятся эфиры двухосновных кислот (фталевой, себациновой, адипиновой), а также эфиры монокарбоновых кислот C_4 — C_5 и выше с гликолями, глицерином или высшими одноатомными спиртами. В такой смеси наиболее летучим компонентом является вода, и ее отгоняют по мере образования без существенной примеси исходных веществ или эфира. Чтобы облегчить испарение воды, можно продувать реакционную массу инертным газом или вести отгонку в вакууме.

2. Высококипящие эфиры достаточно летучих кислот или спиртов. При получении эфиров высших кислот со спиртами C_1 — C_4 , а также эфиров уксусной и муравьиной кислот с гликолями и глицерином, отгоняют воду из реакционной массы вместе с летучим исходным реагентом. Бутанолы и высшие спирты образуют с водой азеотропные смеси, которые при конденсации разделяются на два слоя. Возвращая спирт на

этерификацию и, отводя водный (нижний) слой, можно достичь высокой степени конверсии. Когда конденсат гомогенный, нередко добавляют вещества (бензол, дихлорэтан), образующие с водой легкокипящие азеотропные смеси. Вода удаляется с ними, причем азеотропная добавка после конденсации паров и отделения от воды возвращается в реактор. При получении эфиров метанола и этанола этот прием не годится, и воду отгоняют вместе с избытком спирта; водный спирт затем подвергают ректификации.

3. Сложные эфиры средней летучести, дающие с водой (или с водой и спиртом) азеотропные смеси, в которых в мольном отношении вода преобладает над эфиром. К таким эфирам принадлежат бутил- и пентилацетаты. Наиболее низкокипящая из азеотропных смесей, образующихся в этих системах, состоит из эфира, спирта и воды. В случае бутилацетата смесь содержит 35,5 % (масс.) эфира и 37,3 % (масс.) воды, что равноценно их мольному отношению $\approx 1:7$. Это означает, что с азеотропной смесью уходит большое количество воды и реакционная масса непрерывно обогащается эфиром. При конденсации отгоняющихся паров происходит разделение на два слоя — водный и органический. Последний содержит эфир и спирт, которые возвращают в реактор.

4. Легколетучие сложные эфиры, дающие со спиртом и водой тройные азеотропные смеси, в которых в мольном отношении эфир преобладает над водой. Так, этилацетат, этанол и вода образуют азеотропную смесь (т. кип. $70,3^{\circ}\text{C}$), содержащую 83,2 % (масс.) эфира и 7,8 % (масс.) воды, что соответствует их мольному отношению 2,4 : 1. При отгонке такой смеси реакционная масса все более обогащается водой. Следовательно, в этом случае сложный эфир получается в виде дистиллята, отгоняемого из реактора вместе с некоторым количеством воды и спирта.

Благодаря отгонке летучего вещества исходные реагенты можно использовать в соотношении, близком к стехиометрическому, но при получении полных эфиров чаще стараются достичь высокой степени конверсии кислоты за счет применения некоторого избытка спирта, зависящего от его уноса с отгоняемым продуктом реакции. Количество катализатора составляет $\approx 0,1$ %, что позволяет осуществить процесс за 2—6 ч. При некаталитической реакции та же продолжительность реакции достигается за счет использования более высоких температур.

Процесс этерификации, совмещенный с отгонкой, можно осуществлять периодическим или непрерывным способом; наибольшее применение имеет последний. Основные варианты оформления реакционных узлов непрерывной этерификации изображены на рис. 67.

Первые три имеют реакторы-эфиризаторы (кубы) достаточно большой емкости, обогреваемые паром через рубашку или змеевики. Жидкость в реакторе находится в состоянии кипения

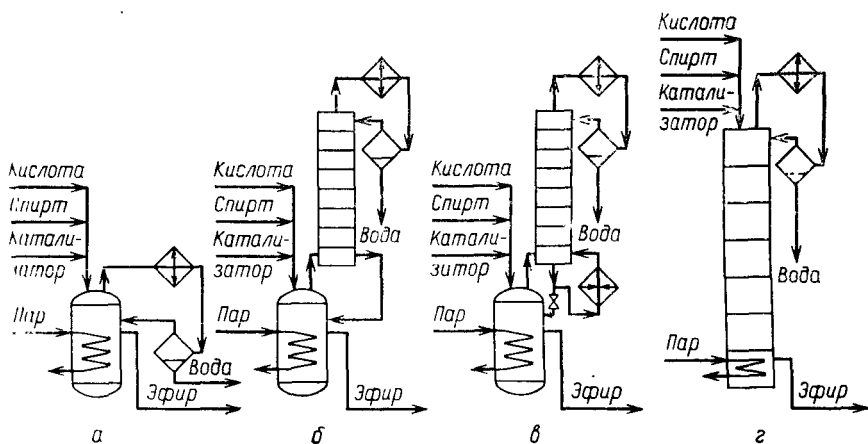


Рис. 67. Реакционные узлы для жидкофазных процессов этерификации, совмещенных с отгонкой азеотропной смеси:

а — куб с конденсатором; б — куб с дефлегмирующей колонной; в — куб с ректификационной колонной; г — реактор типа тарельчатой колонны

(или испарения из нее летучего компонента), и при непрерывной подаче исходных веществ и отгонке летучего продукта протекает химическое превращение. Узлы а, б и в различаются лишь эффективностью систем разделения: в первой имеется только обратный конденсатор, во второй дефлегмирующая колонка, в третьей ректификационная колонна с собственным кипятильником, что позволяет увеличить флегмовое число и эффективность разделения. Соответственно этому, каждую из этих схем целесообразно применять при большом, среднем или малом различии в летучестях кубовой жидкости, остающейся в реакторе, и отгона, удаляемого из реакционной массы. Эти три схемы пригодны в тех же случаях и для периодических процессов этерификации, причем схемы изображены для систем, в которых эфир остается в кубе, а летучим компонентом является азеотропная смесь воды и эфира, которая разделяется в сепараторах на два слоя (воду выводят из системы).

При непрерывной этерификации (схемы а, б и в) кубы будут работать удовлетворительно лишь при высокой скорости химической реакции, иначе полнота превращения или производительность реактора будут слишком низкими. Поэтому для непрерывных процессов часто применяют последовательность (каскад) эфиризаторов с перетоком кубовой жидкости из одного реактора в другой, но с соответствующей разделительной системой при каждом эфиризаторе.

Другое решение состоит в применении эфиризатора типа тарельчатой колонны (схема г). Каждая тарелка, имеющая слой жидкости высотой 0,5—1,0 м, играет роль отдельного реактора, причем жидкость перетекает по колонне сверху вниз и

находится на каждой тарелке в состоянии кипения, что обеспечивает совмещение химической реакции с ректификацией. Катализатор и менее летучий реагент (обычно кислота) подают на одну из верхних тарелок, а второй реагент — в определенное место по высоте колонны, соответствующее летучести реагента, причем жидкость и пар движутся противотоком. Такой узел особенно пригоден для сравнительно медленных химических реакций (обычных при этерификации с невысокой концентрацией катализатора) и при небольшом различии в летучести отгона и кубового остатка.

В качестве типичного примера рассмотрим технологическую схему непрерывного производства легкокипящего эфира — этилацетата, изображенную на рис. 68. Из напорного бака 1 исходная смесь реагентов, содержащая уксусную кислоту, этанол и серную кислоту в качестве катализатора, непрерывно поступает на реакцию через расходомер. Она вначале проходит теплообменник 2, в котором нагревается за счет паров, выходящих из реакционной колонны, и затем поступает на верхнюю тарелку эфиризатора 4. Благодаря обогреву куба колонны острым паром образующийся этилацетат вместе с парами спирта и воды отгоняется из колонны, а жидкость при движении вниз по тарелкам обогащается водой. Время пребывания реакционной массы в эфиризаторе и соотношение исходных реагентов подбирают такими, чтобы кубовая жидкость содержала только небольшое количество непрореагировавшей уксусной кислоты (в ней остается также вся серная кислота). Эту жидкость выводят из куба и после нейтрализации выводят в канализацию.

Пары, выходящие с верха реактора, содержат $\approx 70\%$ спирта и 20% эфира. Они направляются на охлаждение и кон-

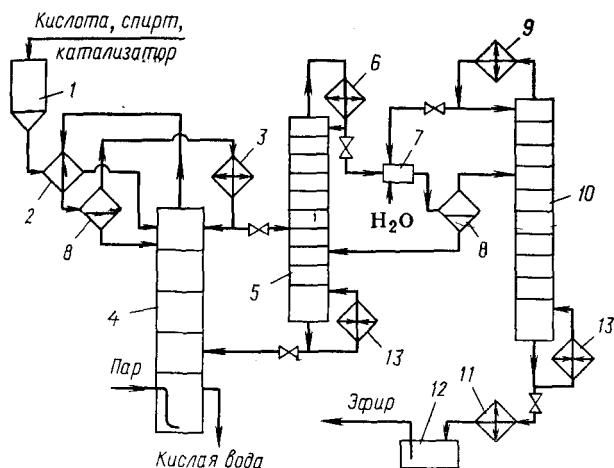


Рис. 68. Технологическая схема непрерывного производства этилацетата:

1 — напорный бак; 2 — теплообменник; 3 — конденсатор; 4 — эфиризатор; 5, 10 — ректификационные колонны; 6, 9 — конденсаторы-дефлегматоры; 7 — смеситель; 8 — сепаратор; 11 — холодильник; 12 — сборник; 13 — кипятильники

денсацию вначале в теплообменник 2, где нагревают смесь исходных реагентов, а затем в конденсатор 3. Конденсат из аппарата 2 и часть конденсата из аппарата 3 возвращают на верхнюю тарелку реактора 4. Остальное его количество попадает в ректификационную колонну 5, предназначенную для отделения азеотропной смеси от водного спирта. Куб колонны 5 обогревается при помощи кипятильника 13, а флегму создают в аппарате 6, из которого часть конденсата возвращают на орошение. Кубовая жидкость колонны 5 состоит из спирта (большая часть) и воды. Она отводится из колонны и поступает на одну из нижних тарелок эфиризатора 4, чтобы обеспечить достаточное количество спирта в нижней части этой колонны и добиться более полной конверсии уксусной кислоты.

Пары из колонны 5 конденсируются в аппарате 6, откуда часть конденсата идет на орошение, а остальное количество поступает в смеситель 7, где разбавляется примерно равным объемом воды (без этого конденсат не расслоится, так как вода довольно хорошо растворима в смеси эфира со спиртом). Образовавшаяся эмульсия разделяется в сепараторе 8 непрерывного действия на два слоя — верхний, содержащий эфир с растворенным в нем спиртом и водой, и нижний, представляющий собой водный раствор спирта и эфира. Нижний слой возвращают на одну из средних тарелок колонны 5.

Эфир-сырец из сепаратора 8 направляют на очистку от воды и спирта. Ее проводят в ректификационной колонне 10 путем отгонки низкокипящей тройной азеотропной смеси эфира, спирта и воды. Часть этой смеси после конденсатора 9 идет на орошение колонны 10, а остальное количество возвращается в смеситель 7. Этилацетат отводят из куба колонны 10 и после охлаждения в холодильнике 11 направляют в сборник 12.

Некоторые эфиры получают по технологии, существенно отличающейся от описанной. Так, диметилтерефталат производят из высокоплавкой и малорастворимой терефталевой кислоты и метанола под давлением при 250—270 °C без катализаторов (во избежание осмоления продукта и необходимости его очистки от катализатора). Реактором служит аппарат с мешалкой, из которого смесь эфира, избыточного метанола и воды поступает на разделение с последующей рециркуляцией спирта.

При получении диалкилфталатных пластификаторов из фталевого ангидрида и спиртов C_4 — C_8 важную роль играет природа катализатора. Применение кислот делает необходимой нейтрализацию и промывку продукта, ведет к потемнению продукта, что ухудшает его потребительские свойства. Это привело к замене кислот на TiO_2 и $Ti(OR)_4$.

Процесс осуществляют периодически или непрерывно в две стадии: первую, быструю реакцию введения одной алкильной группы проводят в реакторе с мешалкой, куда подают спирт и твердый или предварительно расплавленный фталевый ангидрид. Вторая, медленная стадия этерификации реализована в

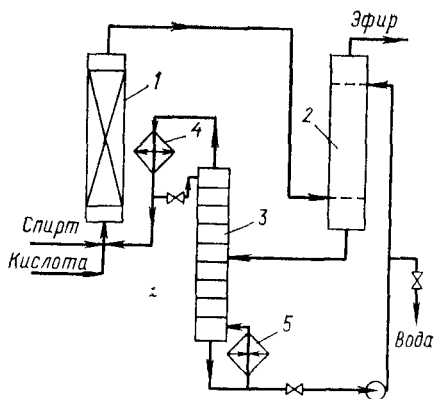


Рис. 69. Технологическая схема этерификации при катализе сульфокатионитом:

1 — реактор, 2 — экстракционная колонна; 3 — колонна рекуперации спирта; 4 — конденсатор; 5 — кипятильник

эфиризаторе типа тарельчатой колонны (см. рис. 67, з). При этом для синтеза октиловых эфиров иногда рекомендуется посторонний азеотропообразователь; в других схемах он отсутствует, а воду отгоняют в виде

azeотропной смеси с избытком октиловых спиртов.

Этерификация при гетерогенном катализе. При катализе протонными кислотами обязательна последующая стадия нейтрализации продукта. В большинстве случаев эфир остается в кубе, и после нейтрализации кислоты необходима промывка эфира и т. д. Все это ведет к повышенному расходу реагентов, потере эфира и образованию сточных вод. В связи с этим в последние годы получает распространение гетерогенный катализ этерификации, особенно с помощью сульфокатионитов, применяемых при температуре синтеза до 150—160°C.

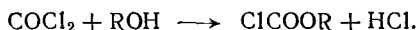
Этерификацию при катализе сульфокатионитом ведут в колонном реакторе со сплошным слоем катализатора, так как отсутствие теплового эффекта делает теплообменные устройства ненужными. Реакция протекает в жидкой фазе, причем при синтезе эфиров низших спиртов для повышения степени конверсии кислоты применяют избыток спирта. Одна из возможных схем (рис. 69) включает адиабатический реактор с насадкой (сульфокатионит), экстракционную колонну, в которой из реакционной массы извлекают водой избыточный спирт (и непревращенную кислоту), и отпарную колонну для отгонки спирта, возвращаемого на реакцию. Вода, подаваемая на экстракцию, тоже рециркулирует; из системы выводят только небольшое количество реакционной воды, из которой регенерируют непревращенную кислоту. Эфир-сырец, выходящий с верха экстракционной колонны, очищают ректификацией.

При катализе сульфокатионитами осуществим и синтез сложных эфиров из oleфинов. Так, *втор*-бутилацетат получают из *n*-бутена и уксусной кислоты при 110—120°C и 1,5—2,5 МПа на сульфокатионите с селективностью 100 %. В этом случае возможно применение и гетерогенных катализаторов кислотного типа, когда оба реагента находятся в газовой фазе. Например, изопрпилацетат получают из пропилена и уксусной кислоты при 120—160°C и 0,7—1,2 МПа с селективностью 100 %.

Получение эфиров из хлорангидридов. Карбонаты и эфиры кислот фосфора

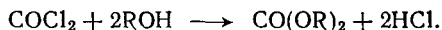
Эфиры карбоновых кислот очень редко получают из хлорангидридов, так как последние являются дорогостоящими веществами. В отличие от этого эфиры угольной кислоты (карбонаты) и эфиры кислот фосфора синтезируют главным образом из хлорангидридов, поскольку соответствующие кислоты не способны к этерификации.

Синтез хлоркарбонатов и карбонатов. Эти эфиры получают из фосгена COCl_2 , являющегося хлорангидридом угольной кислоты (при обычных условиях — это газ, конденсирующийся в жидкость при $+8^\circ\text{C}$). Реакция протекает путем замещения атомов хлора на алкокси-группу в отсутствие катализаторов. При этом способны замещаться оба атома хлора, но первый из них быстро, а второй значительно медленнее. Это позволяет при более низкой температуре и мольном соотношении реагентов 1 : 1 получать с высоким выходом эфиры хлоругольной кислоты (*хлоркарбонаты*), которые по другой классификации называют также *хлорформилатами*, т. е. эфирами хлормуравьиной кислоты:



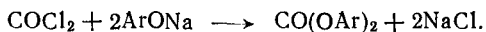
Кроме температуры и соотношения реагентов, высокому выходу хлоркарбонатов благоприятствует порядок загрузки реагентов: надо к избытку фосгена добавлять спирт. Таким образом, в периодических условиях синтез хлоркарбонатов ведут при охлаждении (до $\approx 0^\circ\text{C}$) и перемешивании, постепенно добавляя к жидкому фосгену необходимое количество спирта. Продукт отдувают от растворенного HCl и перегоняют, а выделившийся HCl очищают от фосгена и утилизируют в виде соляной кислоты. Хлоркарбонаты имеют большое практическое значение для производства пестицидов — эфиров карбаминовой кислоты (карбаматы) RNHCOOR .

Диэфиры угольной кислоты (карбонаты) получают из фосгена при $70\text{—}100^\circ\text{C}$ и небольшом избытке спирта:



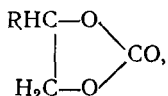
Побочная реакция состоит в образовании хлоралкана из спирта и HCl . Если ее роль существенна, то образующийся HCl можно связывать сухой содой, карбонатом кальция или третичным амином.

При получении эфиров фенолов, менее реакционно-способных, чем спирты, проводят реакцию с водными растворами фенолятов:

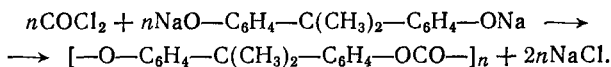


В этом случае во избежание побочного гидролиза фосгена ведут процесс с достаточно концентрированным раствором фенолята и при наличии свободного фенола (чтобы снизить концентрацию гидроксильных ионов).

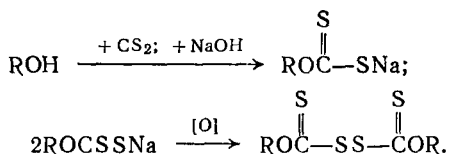
Из диэфиров угольной кислоты главный интерес представляют циклические карбонаты гликолей



являющиеся ценными растворителями, и поликарбонаты, получаемые из фосгена и щелочного раствора некоторых бисфенолов, особенно дифенилолпропана:

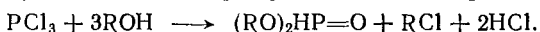


Заслуживают упоминания эфиры дитиоугольной кислоты (*ксантогенаты*). Соли алкилксантогенатов получают из спиртовой щелочи и сероуглерода (ангидрид дитиоугольной кислоты). Изопропилксантогенат натрия используют как эффективный гербицид; таковыми являются и некоторые ксантогенатдисульфиды, получаемые окислением алкилксантогенатов:



Эфиры кислот фосфора. Из многих эфиров кислот фосфора здесь рассматриваются только наиболее важные. Их получают из трихлорида фосфора PCl_3 , хлороксида фосфора POCl_3 и тиотрихлорида фосфора PSCl_3 . Реакционная способность этих хлорангидридов по отношению к спиртам и фенолам изменяется в ряду: $\text{PCl}_3 > \text{POCl}_3 > \text{PSCl}_3$, причем, как и в случае фосгена замещение каждого последующего атома хлора все более замедляется. Это позволяет синтезировать неполные, полные и смешанные (с разными спиртами) эфиры.

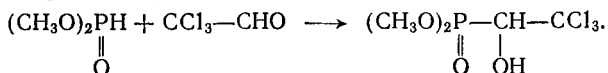
Реакции PCl_3 со спиртами протекают уже при низких температурах очень энергично и с большим выделением тепла. Замещение сопровождается перегруппировкой Арбузова, причем образуются диалкилфосфит и алкилхлорид:



Чаще всего этим путем получают *диметилфосфит* $\text{HPO}(\text{OCH}_3)_2$. Его синтез осуществляют (периодически или непрерывно) в растворе жидкого хлорметана при -24°C . Тепло реакции снимают за счет испарения растворителя, часть которого отводят на очистку и выпускают как товарный продукт. Образующийся хлорид водорода улавливают в виде 20—30 %-й соляной кислоты. Очистку диметилфосфита проводят в пленочном испарителе перегонкой в вакууме.

Диметилфосфит является промежуточным продуктом при синтезе других фосфорсодержащих веществ. Так, из него полу-

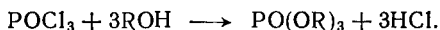
чают известный инсектицид *хлорофос*, являющийся производным алкилфосфоновой кислоты. Для этого диметилфосфит конденсируют с хлоралем при охлаждении:



Предложен и одностадийный процесс, в котором совмещены синтез диметилфосфита из CH_3OH и PCl_3 и синтез хлорофоса из диметилфосфита и хлорала.

Реакции POCl_3 со спиртами и фенолами имеют значение главным образом для синтеза экстрагентов (трибутилфосфат), пластификаторов (трикрезилфосфат и др.) и антипиренов.

Взаимодействие хлороксида фосфора со спиртами протекает без катализаторов и щелочей при охлаждении, и только для замещения последнего атома хлора требуется нагревание:

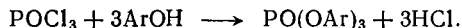


Во избежание побочного образования алкилхлоридов



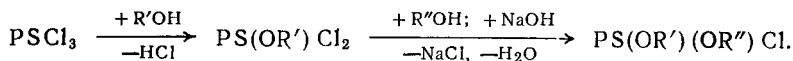
необходимо отдувать образующийся HCl в токе инертного газа.

Менее реакционно-способные фенолы реагируют с хлороксидом фосфора при нагревании и в присутствии катализаторов — безводного ZnCl_2 или CaCl_2 :

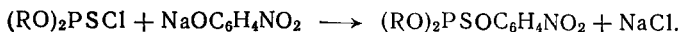


Хлориду водорода дают улетучиться из реакционной смеси и улавливают его в виде концентрированной соляной кислоты. Этим путем в крупном масштабе (периодически или непрерывно) производят трикрезилфосфат — пластификатор полимерных материалов.

Реакции PCl_3 со спиртами и фенолами применяют исключительно для синтеза пестицидов. Первый атом хлора замещается при действии спиртов при 20—30°C, для замещения второго атома требуется спиртовой раствор щелочи, для третьего — взаимодействие с алкоголятом или фенолятом. При синтезе большинства пестицидов этого ряда первым этапом является получение диалкилхлортиофосфатов с одинаковыми или разными алкильными группами (обычно с метильной и этильной):

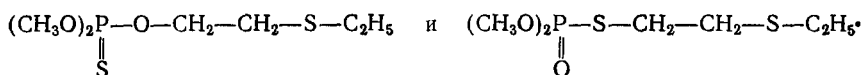


Пестициды *метафос* и *тиофос* получают затем соответственно из диметил- и диэтилхлортиофосфатов и *n*-нитрофенолята натрия:



Лучшие результаты получаются при проведении реакции в среде ацетона или метилэтилкетона, когда оба реагента хорошо гомогенизированы. Однако процесс можно вести и с водным раствором нитрофенолята, добавляя к нему при 50—100°C диалкилхлортиофосфат. Во избежание побочной реакции гидролиза надо регулировать рН среды так, чтобы имелся избыток свободного фенола.

Аналогичным образом из диметилхлортиофосфата и β-оксидиэтилсульфида получают инсектицид *метилмеркаптофос*, который частично изомеризуется в тиольное производное и является смесью двух веществ:



Имеется много других пестицидов данного класса, находящихся применение в народном хозяйстве страны.

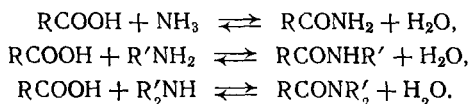
СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗОТПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОТ

Здесь рассмотрены две группы процессов, имеющих прямое отношение к реакциям гидратации, дегидратации и этерификации:

- 1) синтез азотпроизводных карбоновых кислот, их гидратация, дегидратация и этерификация;
- 2) синтез азотпроизводных угольной кислоты (изоцианаты, замещенные карбамиды, карбаматы и др.).

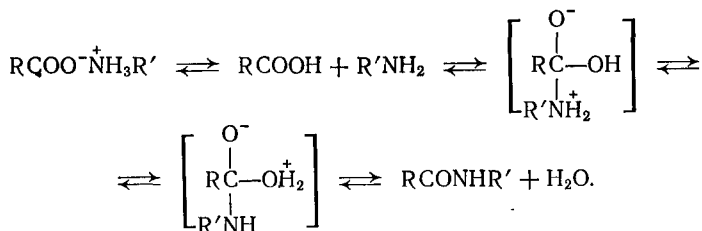
Синтез и превращения азотпроизводных карбоновых кислот

Амидирование. При действии аммиака, первичных или вторичных аминов на карбоновые кислоты получаются амиды кислот:



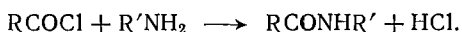
Реакция во многом сходна с этерификацией. Она также обратима, но, по сравнению с этерификацией, ее равновесие сильнее смещено вправо. Строение кислоты оказывает такое же влияние на термодинамику и скорость амидирования, как при этерификации (разветвление и удлинение углеродной цепи кислоты повышает константу равновесия, но снижает скорость процесса). Аммиак и особенно амины являются более сильными нуклеофильными реагентами, чем спирты, поэтому амидирование может протекать в отсутствие катализаторов путем нагревания реагентов при 200—300°C в жидкой фазе. Удаление воды при использовании избытка аммиака (или амина) способствует достижению высокой степени конверсии. В отдельных случаях рекомендовано применять катализаторы кислотного типа, например Al_2O_3 .

Известно, что карбоновая кислота и амин (или аммиак) образуют соль, но последняя не активна при амидировании, и ее образование ведет к дезактивированию обоих реагентов. Поэтому соль должна вначале продиссоциировать на свободную кислоту и амин, после чего протекает амидирование:

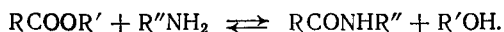


Скорость реакции пропорциональна концентрациям свободной кислоты и амина (аммиака), которые определяются равновесием диссоциации соли. Константа этого равновесия растет с повышением температуры, чем и обусловлен выбор температуры амидирования.

Амидирование, как и этерификацию, можно провести в очень мягких условиях действием хлорангидридов кислот:

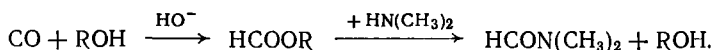


Сложные эфиры также реагируют с аммиаком и аминами по обратимой реакции, равновесие которой сдвинуто вправо:



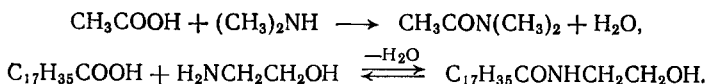
Эта реакция протекает значительно быстрее, чем амидирование самих карбоновых кислот. Она осуществляется без катализаторов при 50—100 °C и является удобным методом синтеза некоторых амидов.

Процессы амидирования имеют важное значение в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза для производства ряда ценных соединений. Из эфиров муравьиной кислоты, синтезируемых из оксида углерода и спиртов в присутствии основных катализаторов, получают *диметилформамид*:



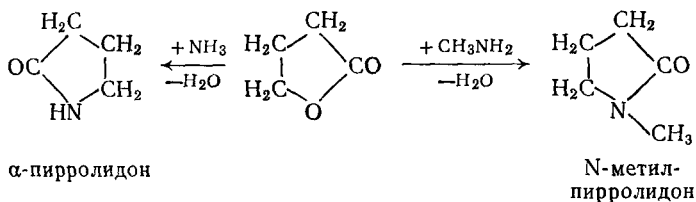
Это — ценный растворитель, применяемый для абсорбции ацетилена из углеводородных газов, в производстве полиакрилонитрильного волокна и т. п.

Из уксусной кислоты и диметиламина получают растворитель *диметилацетамид*; стеариновая и другие высшие карбоновые кислоты дают с этаноламинами *этаноламиды*:



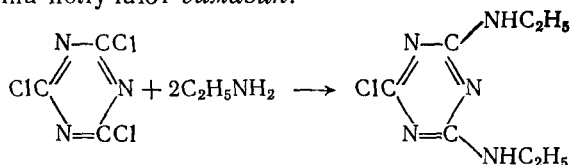
Последние обладают хорошими пенообразующими свойствами и применяются как компоненты моющих и текстильно-вспомогательных средств

К амидированию способны внутренние эфиры гидроксикарбоновых кислот (лактоны). Из γ -бутиролактона и аммиака или метиламина получают α -пирролидон и *N*-метилпирролидон:



α -Пирролидон применяют для получения ценного мономера — *N*-винилпирролидона, а *N*-метилпирролидон является превосходным растворителем и экстрагентом, например, для выделения ацетилена из углеводородных газов.

На реакции амидирования основан синтез важного класса пестицидов — неполных амидов циануровой кислоты. Их получают из цианурхлорида и низших первичных аминов, например из этиламина получают *симазин*:



Пропильный гомолог симазина называется пропазином. Оба они, а также другие их аналоги, являются эффективными гербицидами.

При производстве амидов из карбоновых кислот или лактонов может быть несколько вариантов процесса.

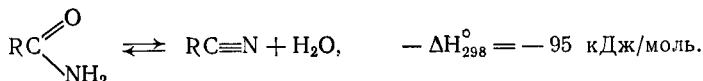
1. Исходные реагенты и образующийся амид мало летучи (получение этаноламидов высших кислот и др.). В этом случае процесс ведут вначале при нагревании до 150—200°C и завершают реакцию отгонкой воды (в вакууме, отдувкой азотом).

2. Наиболее летучим компонентом реакционной массы является один из исходных реагентов (обычно аммиак или амин, как в производстве лактамов из лактонов). Реакцию проводят при 200—300°C с избытком аммиака или амина под давлением, необходимым для поддержания реакционной массы в жидком состоянии. При малой летучести кислоты и амида можно барботировать при атмосферном давлении аммиак, который одновременно выдувает образующуюся воду, способствуя высокой степени конверсии реагентов. Второй вариант обычно применяют и при производстве амидов из сложных эфиров, для чего требуется температура 50—100°C. Так, диметилформамид можно получать при атмосферном или повышенном давлении, барбо-

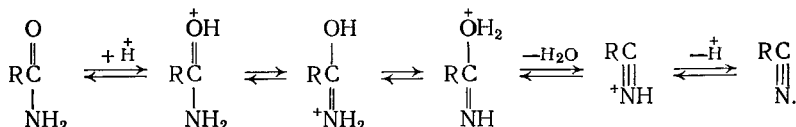
тируя газообразные метилформиат и диметиламин через продукт реакции и совмещая химическую реакцию с отгонкой метанола.

В единичных случаях ведут синтез амидов и в газовой фазе. Например, диметилацетамид получают, пропуская пары уксусной кислоты и диметиламина при $\approx 250^\circ\text{C}$ через реактор, заполненный оксидом алюминия.

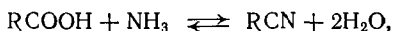
Дегидратация амидов и гидратация нитрилов. Дегидратация амидов кислот до нитрилов является равновесным и сильноэндотермическим процессом:



Равновесие смещается вправо только при $300\text{--}400^\circ\text{C}$, причем для ускорения реакции требуются катализаторы кислотного типа (фосфорная кислота на носителе, оксид алюминия, алюмосиликаты, фосфаты). Механизм дегидратации состоит в такой последовательности обратимых превращений:

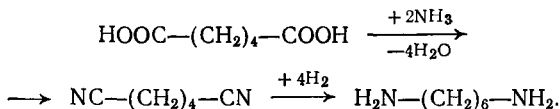


Таким путем нитрилы можно получать и непосредственно из карбоновых кислот (без промежуточного выделения амидов) в присутствии дегидратирующих катализаторов



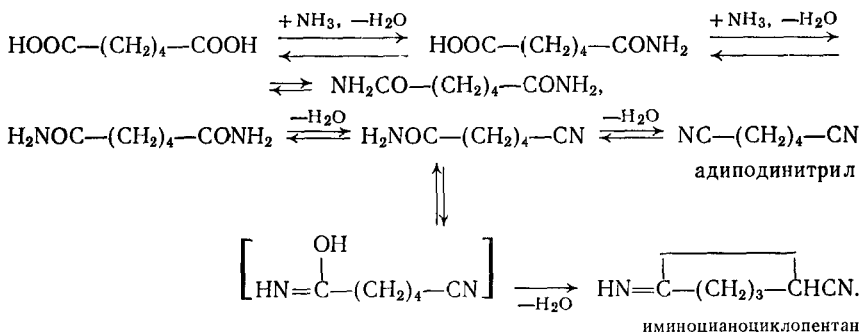
но промышленное значение этот метод может иметь только в тех случаях, когда карбоновая кислота дешевле и доступнее, чем ее нитрил.

Адиподинитрил $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ (динитрил адипиновой кислоты) является промежуточным продуктом при получении гексаметилендиамина из адипиновой кислоты:



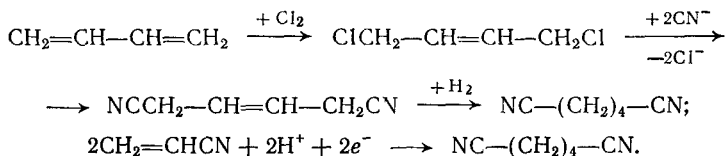
Адиподинитрил можно получать в жидкой и газовой фазе. При газофазном процессе в качестве катализатора применяют фосфорную кислоту на носителе. Сначала через расплавленную адипиновую кислоту, нагретую в испарителе до 200°C , пропускают избыток аммиака. При этом происходит ступенчатое амидирование до моно- и диамида. Смесь паров этих веществ вместе с избыточным аммиаком поступает в контактный аппарат адиабатического типа, заполненный катализатором. В нем при $390\text{--}300^\circ\text{C}$ и времени контакта ≈ 6 с завершается реакция

амидирования и происходит дегидратация амида с образованием амидонитрила, адиподинитрила и побочного продукта — иминоцианоциклопентана:



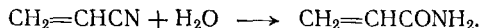
После использования тепла горячей реакционной смеси ее охлаждают, причем адиподинитрил, амидонитрил, иминоцианоциклопентан и вода конденсируются, а несконденсированный аммиак возвращают на реакцию. Воду отделяют от органических продуктов в сепараторе. Водный слой содержит значительное количество растворенного адиподинитрила, который лучше всего экстрагировать толуолом или ксилолами. Адиподинитрил выделяют в чистом виде (выход $\approx 80\%$) вакуум-перегонкой.

Другие способы получения адиподинитрила — хлорирование бутадиена-1,3 с замещением атомов хлора на цианогруппы и электрогидродимеризация акрилонитрила:



Все эти способы реализованы в промышленности. Кроме них разрабатывают методы, основанные на каталитическом присоединении HCN к бутадиену-1,3 и каталитической гидродимеризации акрилонитрила, но в этих случаях побочно образуется значительное количество изомерных динитрилов.

В противоположность дегидратации амидов, гидратация нитрилов в амиды кислот является экзотермической реакцией и при умеренных температурах практически необратимой. Наибольший интерес она представляет для синтеза *акриламида* из акрилонитрила:



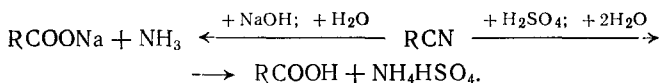
Ранее этот процесс осуществляли с 80—85 % -й серной кислотой, что приводило к излишнему расходу реагентов и образованию отходов сульфата аммония. Позднее было обнаружено, что эффективным катализатором является металлическая медь. Синтез

осуществляют в водном растворе при 70—120 °С; из реакционной массы отфильтровывают медь и отгоняют непревращенный акрилонитрил, рециркулируя их в реактор. Водный раствор акриламида упаривают до концентрации 30—50 % или до получения кристаллического акриламида.

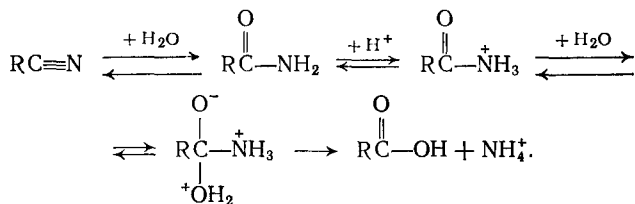
Акриламид легко полимеризуется в водорастворимый полиакриламид, который является ценным флокулянт, широко применяемым для разделения водных суспензий, при флотации, очистке сточных вод и др.

Гидролиз и этерификация нитрилов. Гидролиз нитрилов является одним из распространенных методов синтеза карбоновых кислот. Это объясняется доступностью многих нитрилов, получаемых замещением хлора на цианогруппу, окислительным аммонолизом, циангидрированием карбонильных соединений и т. д.

Гидролиз нитрилов протекает через промежуточное образование амидов и катализируется как кислотами, так и щелочами. Катализаторы связывают продукты реакции в соли, что обеспечивает необратимость гидролиза:



Обычно предпочитают кислотный гидролиз, позволяющий получить карбоновую кислоту в свободном виде. Он осуществляется в водной среде с не менее чем стехиометрическим количеством кислоты при 50—80 °С и протекает через следующие стадии:

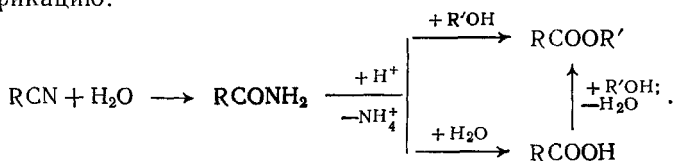


Реакция сильно экзотермична, поэтому ее проводят, постепенно приливая нитрил к нагретому раствору серной кислоты в охлаждаемом реакторе с мешалкой. Таким путем получают фенилуксусную кислоту, малоновую и др. Так, если адиподинитрил получен из бутадиена-1,3 или акрилонитрила, его гидролизом можно синтезировать адипиновую кислоту:

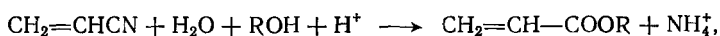


Если целевыми продуктами являются не сами кислоты, а их сложные эфиры, можно совместить гидролиз нитрила с этерификацией. В этом случае процесс ведут со смесью воды и спирта, причем серная кислота катализирует и гидролиз и

этерификацию:

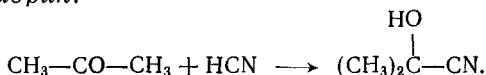


До недавнего времени это был самый экономичный способ синтеза эфиров акриловой кислотой из акрилонитрила

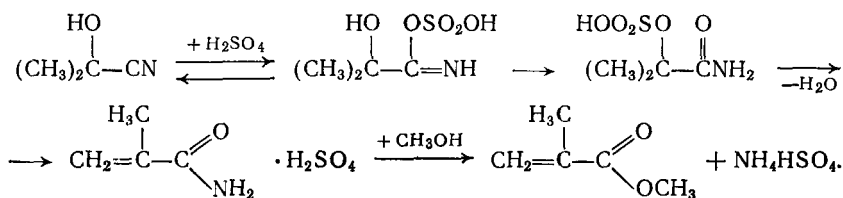


но теперь он вытесняется более эффективным путем этерификации акриловой кислоты, полученной окислением пропилена.

Еще раньше акриловую кислоту и ее эфиры вырабатывали из цианогидрина ацетальдегида. Аналогичный этому метод сохраняет значение для производства метакриловой кислоты и ее эфиров. Вначале из ацетона и синильной кислоты синтезируют *ацетонцианогидрин*:



При обычном гидролизе последний дает α -гидроксиизомасляную кислоту $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{COOH}$, но при обработке ацетонцианогидрина 100 %-й серной кислотой происходит образование имида и затем его дегидратация с образованием ненасыщенного амида. При добавлении воды и метанола происходит этерификация; серная кислота служит катализатором:



Побочно образуются диметилый эфир (за счет межмолекулярной дегидратации спирта), эфир α -гидроксиизомасляной кислоты, немного смол и полимеров.

Общим недостатком рассматриваемых методов является большой расход серной кислоты, которую приходится утилизировать в виде малоценного удобрения (сульфат аммония). Получается также значительное количество токсичных сточных вод.

Производство метилметакрилата пока осуществляют описанным выше способом из ацетонцианогидрина. Технологическая схема способа представлена на рис. 70. Ацетонцианогидрин (АЦГ) и 100 %-ую серную кислоту (моногидрат) в мольном соотношении 1,0:1,5 непрерывно подают в смеситель 1, где образуется имид. При смешении выделяется большое количество тепла, поэтому смеситель снабжен мешалкой и змеевиком для

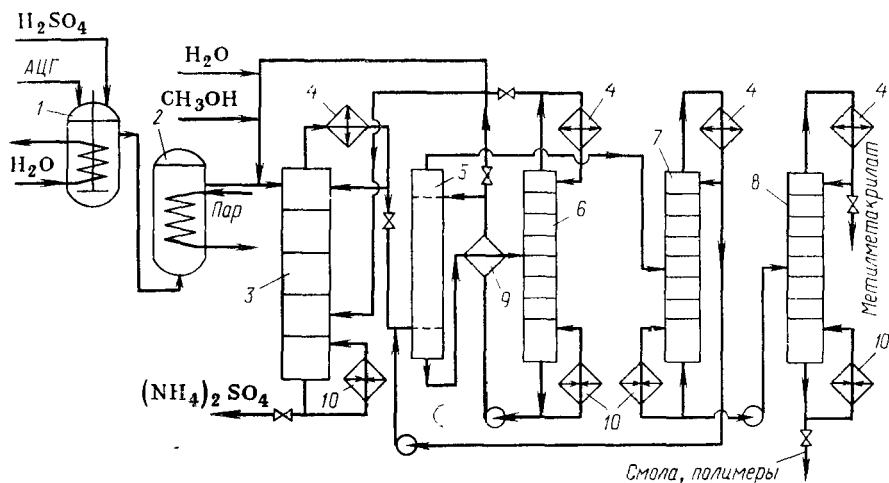


Рис. 70. Технологическая схема получения метилметакрилата из ацетонцианогидрина:

1 — смеситель; 2 — реактор; 3 — эферизатор; 4 — конденсаторы-дефлегматоры; 5 — экстрактор; 6 — отпарная колонна; 7, 8 — ректификационные колонны; 9 — теплообменник; 10 — кипятильники

охлаждения, способными обеспечить температуру 80—85°C. Реакционная смесь перетекает через боковой перелив в реактор 2, где за счет обогрева паром достигается температура 130—135°C. При этих условиях имид превращается в сульфат метакриламида.

Полученную реакционную массу смешивают с некоторым количеством воды и частью метанола и направляют в эферизатор 3 уже встречавшегося ранее типа тарельчатой колонны. Она имеет кипятильник, при помощи которого азеотропную смесь метилметакрилата с водой и метанол отгоняют от раствора сульфата аммония, который выводят из куба. Из-за высокой летучести вводят часть метанола на одну из нижних тарелок эферизатора, чтобы обеспечить его наличие на всех тарелках. Пары азеотропной смеси и метанола конденсируются в конденсаторе-дефлегматоре 4, причем часть конденсата возвращают в эферизатор 3 в качестве флегмы, а остальное отводят на переработку.

Первый этап переработки — промывка конденсата подщелоченной водой в экстракторе 5, где из органического слоя отмываются метанол и примеси кислотного характера (метакриловая кислота). Часть этого водного экстракта можно использовать для разбавления сульфата метакриламида перед эферизатором 3, а от остального количества в отпарной колонне 6 отгоняют метанол и растворенный в экстракте метилметакрилат, который возвращают на реакцию. Органический слой с верха экстрактора 5 поступает в ректификационную колонну 7, где отгоняют

азеотропную смесь метилметакрилата с водой, возвращаемую на экстракцию. Кубовая жидкость поступает в колонну 8; верхним продуктом является чистый метилметакрилат, а в кубе остаются смолы и полимеры, направляемые на сжигание. Чтобы избежать полимеризации метилметакрилата, на стадиях этерификации и разделения добавляют ингибитор (гидрохинон).

Ввиду отмеченных выше недостатков способа сернокислотного гидролиза нитрилов и цианогидринов ведутся усиленные поиски более экономичных методов производства метилметакрилата. Они основаны на окислении изобутена и рассмотрены в главе 6.

Синтез и превращения азотпроизводных угольной кислоты

Синтез азотпроизводных угольной кислоты широко используется в реакциях амидирования и этерификации для синтеза соединений, генетически связанных с угольной кислотой — ее амидов, амидоэфиров, а также производных изоциановой ($\text{HN}=\text{C}=\text{O}$) и циановой ($\text{HO}-\text{C}\equiv\text{N}$) кислот.

Синтез изоцианатов. *Изоцианаты* $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$ приобрели важное практическое значение для производства полимерных материалов (полиуретаны) и пестицидов из класса эфиров карбаминовой кислоты (карбаматы).

Синтезируют изоцианаты из фосгена и первичных аминов (амидирование фосгена или иначе — фосгенирование амина). Как известно, взаимодействие этих веществ при избытке амина ведет к замещенным карбамидам. Чтобы избежать их образования и получить изоцианаты, процесс проводят при эквимольных соотношениях фосгена и амина или даже при избытке фосгена в растворе толуола, хлорбензола или *о*-дихлорбензола.

Первая стадия состоит во взаимодействии фосгена с амином с образованием карбаминоилхлорида (хлорангидрид алкилкарбаминовой кислоты) и гидрохлорида амина:

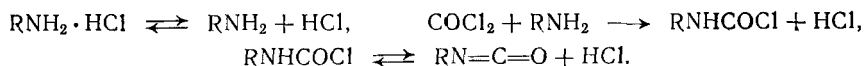


Для предотвращения образования карбамидов по реакции

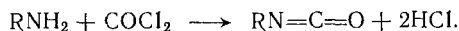


амин добавляют к фосгену, растворенному в одном из перечисленных растворителей, чтобы фосген находился в избытке по отношению к амину. Например, половину необходимого фосгена растворяют в хлорбензоле и на холоду (0°C) при перемешивании добавляют к нему весь амин. Образуются раствор карбаминоилхлорида и суспензия гидрохлорида амина в растворителе. При этом карбаминоилхлорид реагирует с амином только в небольшой степени, так как он значительно менее реакционно-способен, чем фосген (сравни со ступенчатой этерификацией фосгена спиртами).

Во второй стадии полученную суспензию нагревают до 150—200°C и пропускают через нее остальное количество фосгена с некоторым его избытком, необходимым для полного растворения гидрохлорида амина. При повышенной температуре гидрохлорид амина диссоциирует, фосген реагирует с высвобождающимся амином, а образующийся карбаминилхлорид отщепляет HCl, давая изоцианат:



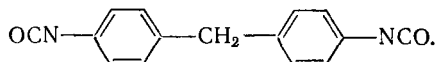
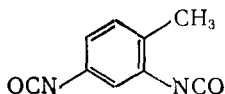
Суммарная реакция оказывается следующей:



При периодическом процессе проводят синтез в реакторе с мешалкой, барботером для фосгена, рубашкой и змеевиками для охлаждения и нагревания, а также с обратным конденсатором. По окончании реакции продувают раствор азотом, чтобы отделить остатки фосгена и хлорида водорода, и подвергают перегонке с получением товарного изоцианата; растворитель затем регенерируют. Избыточный фосген, уносимый из реактора газообразным HCl, абсорбируют тем же растворителем, который служит для проведения реакции, и используют полученный раствор для последующих операций.

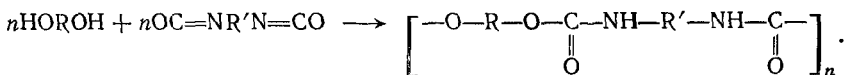
Разработан и непрерывный процесс жидкофазного синтеза изоцианатов под давлением, необходимым для сохранения фосгена в виде раствора. По одному из способов процесс ведут в две стадии в двух отдельных аппаратах; один работает при низкой температуре, а другой — при более высокой (150—200°C), т. е. осуществляется непрерывный вариант описанного выше периодического процесса. По другому способу осуществляют реакцию в одну стадию в колонном аппарате при высокой температуре ($\approx 200^\circ\text{C}$). Избыточный фосген извлекают из отходящего газа (HCl) растворителем и возвращают на реакцию. Выход изоцианатов обычно превышает 90 %.

Из изоцианатов наибольшее практическое значение имеют *м-толуилендиизоцианат* (получаемый из *м-толуилендиамина*) и *дифенилметандиизоцианат* (получаемый из 4,4-диаминодифенилметана и его олигомеров, которые синтезируют из анилина и формальдегида при кислотном катализе реакции):



Диизоцианаты служат для выработки ценного вида высокомолекулярных веществ — полиуретанов (продуктов сополимеризации с гликолями — бутандиолом-1,4, этилен- и пропиленгликолями) и полиэфируретанов (продуктов полимеризации с низкомолекулярными полиэфирами, содержащими на концах

ОН-группы и получаемыми из адипиновой и других дикарбоновых кислот с избытком гликоля):

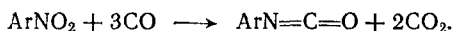


Полиуретаны и полиэфируретаны применяют для получения синтетических волокон, каучуков, лаков и клеев. Из них делают также пенопласты (поролон), для чего в процессе полимеризации добавляют немного воды, которая гидролизует часть изоцианатных групп с выделением диоксида углерода; диоксид углерода вспенивает полимер, придавая ему пористую структуру:



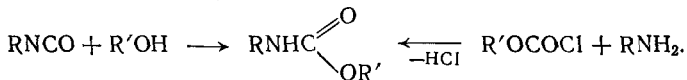
В промышленности производят также ряд моноизоцианатов (фенил-, хлорфенил-, метилизоцианаты), которые используют при синтезе карбаматов и замещенных карбамидов.

В последнее время разрабатывается другой, более экономичный способ получения изоцианатов, состоящий в каталитическом карбонилировании нитросоединений:



При этом методе исключаются стадии синтеза аминов и фосгена и затраты дорогостоящего хлора.

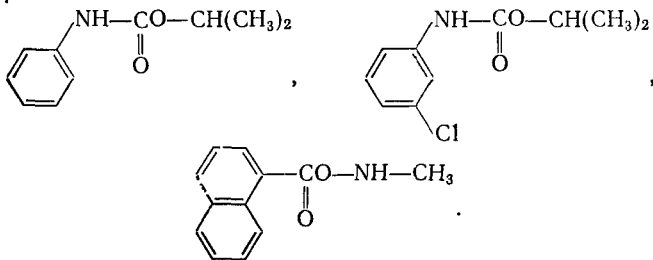
Синтез карбаматов (уретанов). Сложные эфиры алкил- и арилкарбаминовых кислот (*карбаматы*, или *уретаны*) $\text{RNHCOOR}'$ получают двумя основными методами — взаимодействием изоцианатов со спиртами или амидированием эфиров хлоругольной кислоты:



Обе реакции сильно экзотермичны и практически необратимы. Этерификацию изоцианатов проводят при 60—80°C, постепенно и при перемешивании добавляя изоцианат в избыток спирта. При реакции с кристаллическими фенолами можно применять растворители (например, тетрахлорметан). Процесс амидирования хлоругольных эфиров аналогичен рассмотренному ранее синтезу сложных эфиров или амидов из хлорангидридов кислот. Оба метода дают высокий выход уретана (более 95 %) и близки по экономическим показателям.

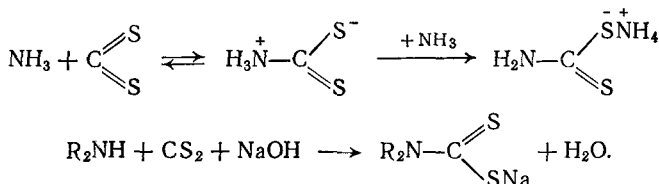
Многие эфиры замещенных карбаминовых кислот являются ценными пестицидами, достаточно легко разлагающимися в природных условиях с образованием малотоксичных соединений. К ним относятся известные гербициды — изопропиловые эфиры N-фенилкарбаминовой кислоты (ИФК) и 3-хлор-N-фенилкарбаминовой кислоты (хлор-ИФК) и очень эффективный

инсектицид — α -нафтиловый эфир метилкарбаминовой кислоты (севин):



Последний можно получить из метилизоцианата и α -нафтола или из α -нафтилового эфира хлоругольной кислоты и метил-амина.

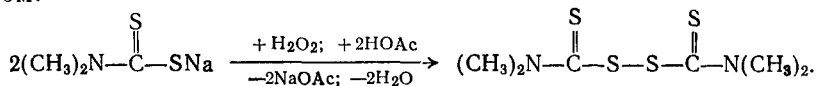
Дитиокарбаматы (дитиоуретаны). В отличие от карбаматов, соли алкилдитиокарбаминовых кислот (*дитиокарбаматы*) легко получают прямым амидированием сероуглерода аммиаком или аминами. Обычно реакцию проводят при эквимольном соотношении реагентов в присутствии гидроксида натрия:



Процесс осуществляют в водной среде, постепенно добавляя сероуглерод (в избытке 3—4 % по отношению к амину) к хорошо перемешиваемому водному раствору амина и NaOH (избыток NaOH \approx 5 % по отношению к амину) при 25—35°C. По окончании реакции нейтрализуют жидкость и выделяют дитиокарбамат в виде нерастворимых солей цинка, марганца и др.;

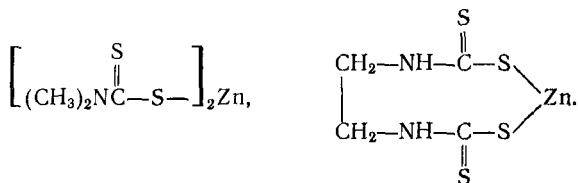


Диэтилдитиокарбамат цинка применяют как ускоритель вулканизации каучука. Для этой же цели широко используют бис(диметилтиокарбамоил)дисульфид, так называемый *тетраметилтиурамдисульфид*. Он получается при окислении раствора диметилдитиокарбамата натрия пероксидом водорода или хлором:

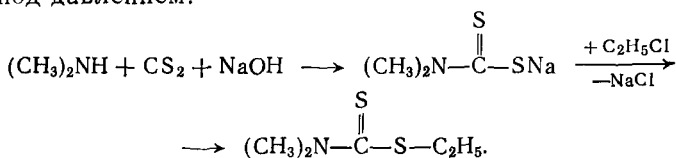


Тетраметилтиурамдисульфид и некоторые соли дитиокарбаминовой кислоты являются также ценными пестицидами. Среди них следует отметить *диметилдитиокарбамат цинка* (цирам), а

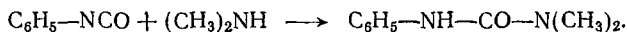
также этиленбисдитиокарбаматы цинка (цинб) и марганца (манб):



Для этой же цели используют сложные эфиры дитиокарбаминовой кислоты (дитиоуретаны). Их получают из солей дитиокарбаминовой кислоты обработкой алкилхлоридами при нагревании под давлением:

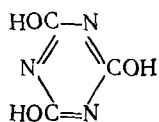


Замещенные карбамиды. Эти соединения тоже широко используют в качестве пестицидов. Из них наибольшее значение имеют N-арил-N',N'-диалкилкарбамиды, обладающие высокой гербицидной активностью. Общим методом их получения является взаимодействие арилизоцианата с диалкиламинами, например реакция фенилизоцианата с диметиламином при синтезе препарата *фенурон*:

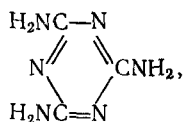


Еще более активен 3,4-дихлорфенильный аналог фенурона, получивший название *диурон*.

Синтез меламина. Меламин, являющийся амидом циануровой кислоты



циануровая кислота

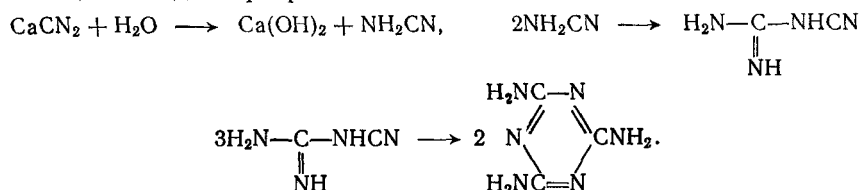


меламин

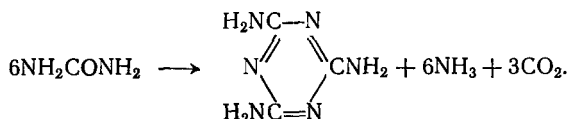
представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 354 °С). Он умеренно растворим в воде, низших спиртах, жидком аммиаке. Наибольшее значение меламин имеет как один из компонентов при синтезе меламиноформальдегидных полимеров, отличающихся высокими термостойкостью и механической прочностью и имеющих большую ценность для производства пластических масс.

Долгое время существовал единственный метод промышленного синтеза меламина — на основе цианамид кальция CaCN_2 . Свободный цианамид NH_2CN , тримером которого является меламин, мало стабилен. Поэтому меламин получают через стадию дицианодиамида, образующегося при кипячении цианамид

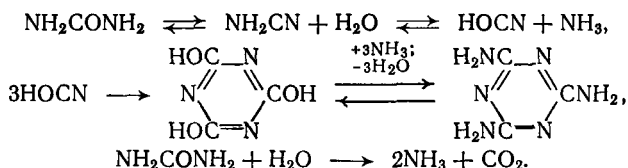
кальция с водой при pH 9:



Высокие энергоемкость и капиталовложения производств карбида и цианмида кальция заставили искать другие пути синтеза меламина. В важнейшем из них исходят из карбамида. Реакция описывается следующим суммарным уравнением:



Механизм реакции весьма сложен и включает стадии дегидратации карбамида в цианамид и гидролиза цианмида в циановую кислоту под действием выделяющейся воды. Далее циановая кислота тримеризуется в циануровую, которая в результате амидирования аммиаком дает меламина. Выделившаяся вода при высокой температуре реакции разлагает карбамид (или промежуточные продукты) с образованием аммиака и диоксида углерода, чем и объясняется их наличие в приведенном выше уравнении реакции:



При возврате аммиака и диоксида углерода на синтез карбамида реализуется замкнутый цикл получения меламина. Замечено, что добавка аммиака к исходному карбамиду препятствует побочному образованию высших продуктов конденсации и улучшает выход меламина. Поэтому смесь, поступающая на реакцию, содержит до 0,75 моль NH_3 на 1 моль $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Данный процесс осуществлен в двух вариантах. По первому его проводят периодически при 400—500 °C и 8—10 МПа. Более совершенным является непрерывный способ, который включает две стадии (образование циановой кислоты и образование меламина) и протекает при давлении, близком к атмосферному. Первая стадия требует гетерогенного катализатора кислотного типа и является сильно эндотермической. Для поддержания необходимой температуры (320—330 °C) применяют реакторы, обогреваемые топочными газами. Вторая стадия, наоборот, экзотермична и осуществляется в адиабатическом реакторе, причем за счет тепла реакции газопаровая смесь разогревается до 460 °C.

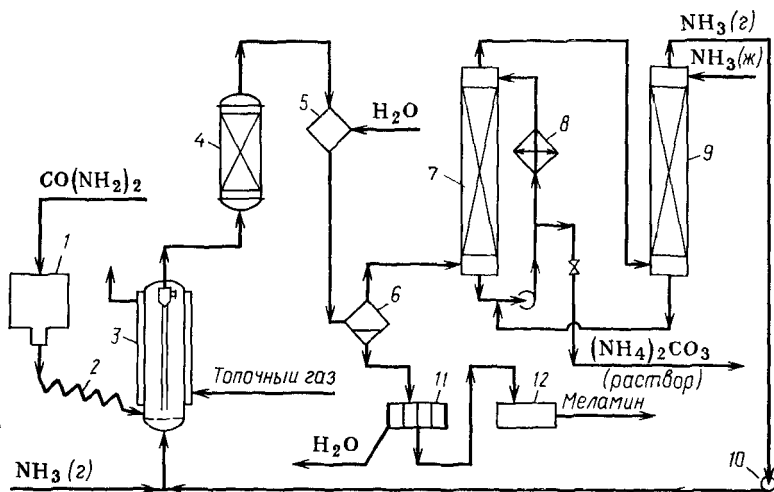


Рис 71 Технологическая схема производства меламина из карбамида
1 — бункер, 2 — транспортер, 3, 4 — реакторы, 5 — смеситель, 6 — сепаратор, 7 — скруббер, 8 — холодильник, 9 — осушительная колонна, 10 — газодувка, 11 — центрифуга, 12 — сушилка

Технологическая схема производства меламина из карбамида непрерывным методом приведена на рис. 71.

Карбамид из бункера 1 подается транспортером 2 в реактор 3, обогреваемый топочными газами. Реактор может быть выполнен в виде аппарата с псевдоожиженным слоем катализатора. Образующаяся там смесь вместе с аммиаком сразу поступает во второй реакционный аппарат 4, где происходит синтез меламина. Смесь аммиака, диоксида углерода и сублимированного меламина охлаждается в смесителе 5 за счет впрыскивания холодной воды. В сепараторе 6 диоксид углерода, аммиак и пары воды отделяются от суспензии меламина в воде. Газопаровая смесь поступает в насадочный скруббер 7, орошаемый охлажденным в холодильнике 8 водным раствором аммиака. При этом вода конденсируется, а диоксид углерода дает с аммиаком карбонат аммония, водный раствор которого выводят из куба колонны 7 и направляют в цех производства карбамида. Избыточный аммиак, не поглотившийся в скруббере 7, освобождается от воды в насадочной колонне 9, орошаемой жидким аммиаком (испарение жидкого аммиака способствует конденсации воды). Аммиачную воду из куба колонны 9 направляют в аппарат 7, где ее используют для абсорбции диоксида углерода, а рециркулирующий газообразный аммиак возвращают в реактор 3.

Суспензия меламина в воде из сепаратора 6 поступает на центрифугу 11, где основная масса воды отделяется. Влажный меламин затем сушат и измельчают, после чего товарный продукт направляют потребителю. Выход меламина 85—95 %.

ПРОЦЕССЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ

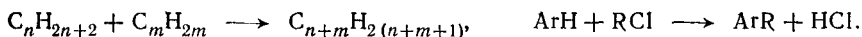
Алкилированием называют процессы введения алкильных групп в молекулы органических и некоторых неорганических веществ. Эти реакции имеют очень большое практическое значение для синтеза алкилированных в ядро ароматических соединений, изопарафинов, многих меркаптанов и сульфидов, аминов, веществ с простой эфирной связью, элемент- и металлоорганических соединений, продуктов переработки α -оксидов и ацетилена. Процессы алкилирования часто являются промежуточными стадиями в производстве мономеров, моющих веществ и т. д.

Многие из продуктов алкилирования производятся в очень крупных масштабах. Так, в США синтезируют ежегодно около 4 млн. т этилбензола, 1,6 млн. т изопропилбензола, 0,4 млн. т высших алкилбензолов, свыше 4 млн. т гликолей и других продуктов переработки алкиленоксидов, около 30 млн. т изопарафинового алкилата, около 1 млн. т *трет*-бутилметилового эфира и т. д.

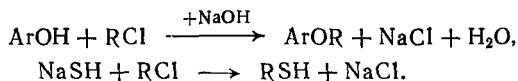
ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Классификация реакций алкилирования. Наиболее рациональная классификация процессов алкилирования основана на типе вновь образующейся связи.

Алкилирование по атому углерода (С-алкилирование) состоит в замещении на алкильную группу атома водорода, находящегося при атоме углерода. К этому замещению способны парафины, но наиболее характерно алкилирование для ароматических соединений (реакция Фриделя — Крафтса):



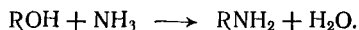
Алкилирование по атомам кислорода и серы (О- и S-алкилирование) представляет собой реакцию, в результате которой алкильная группа связывается с атомом кислорода или серы:



Нетрудно видеть, что в данном случае под слишком общее определение алкилирования подпадают и такие процессы, как гидролиз хлорпроизводных или гидратация олефинов, и это показывает, что алкилированием следует называть только такие

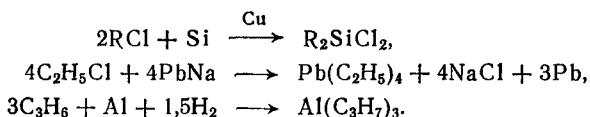
реакции введения алкильной группы, которые не имеют других, более существенных и определяющих классификационных признаков.

Алкилирование по атому азота (N-алкилирование) состоит в замещении атомов водорода в аммиаке или в аминах на алкильные группы. Это — важнейший из методов синтеза аминов:

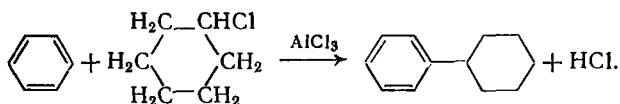


Как и в случае реакций гидролиза и гидратации, N-алкилирование нередко классифицируют как аммонолиз (или аминолиз) органических соединений.

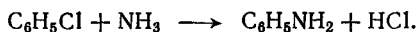
Алкилирование по атомам других элементов (Si-, Pb-, Al-алкилирование) представляет собой важнейший путь получения элемент- и металлоорганических соединений, когда алкильная группа непосредственно связывается с гетероатомом:



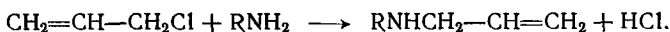
Другая классификация реакций алкилирования основана на различиях в строении алкильной группы, вводимой в органическое или неорганическое соединение. Она может быть насыщенной алифатической (например, этильной и изопропильной) или циклической. В последнем случае реакцию иногда называют циклоалкилированием:



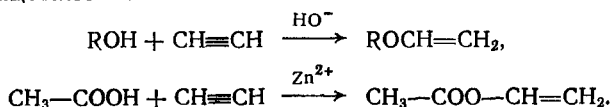
При введении фенильной или вообще арильной группы образуется непосредственная связь с углеродным атомом ароматического ядра (арилирование):



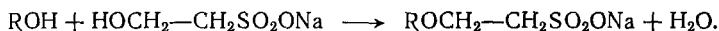
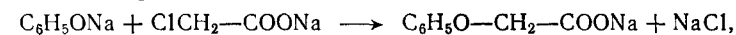
В алкильную группу может входить ароматическое ядро или двойная связь, и, если последняя достаточно удалена от реакционного центра, реакция мало отличается от обычных процессов алкилирования:



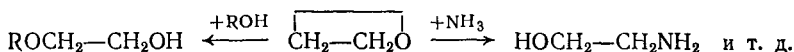
Однако введение винильной группы (винилирование) занимает особое место и осуществляется главным образом при помощи ацетилена:



Наконец, алкильные группы могут содержать различные заместители, например атомы хлора, гидрокси-, карбокси-, сульфокислотные группы:



Важнейшей из реакций введения замещенных алкильных групп является процесс β -оксиалкилирования (в частном случае оксиэтилирование), охватывающий широкий круг реакций оксидов олефинов:



Алкилирующие агенты и катализаторы. Все алкилирующие агенты по типу связи, разрывающейся в них при алкилировании, целесообразно разделить на следующие группы:

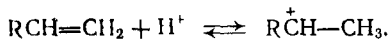
1) ненасыщенные соединения (олефины и ацетилен), у которых происходит разрыв π -электронной связи между атомами углерода;

2) хлорпроизводные с достаточно подвижным атомом хлора, способным замещаться под влиянием различных агентов;

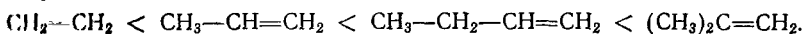
3) спирты, простые и сложные эфиры, в частности оксиды олефинов, у которых при алкилировании разрывается углерод-кислородная связь.

Олефины (этилен, пропилен, бутены и высшие) имеют первостепенное значение в качестве алкилирующих агентов. Ввиду дешевизны ими стараются пользоваться во всех случаях, где это возможно. Главное применение они нашли для С-алкилирования парафинов и ароматических соединений. Они непригодны для N-алкилирования и не всегда эффективны при S- и O-алкилировании и синтезе металлорганических соединений.

Алкилирование олефинами в большинстве случаев протекает по ионному механизму через промежуточное образование карбокатионов и катализируется протонными и апротонными кислотами. Реакционная способность олефинов при реакциях такого типа определяется их склонностью к образованию карбокатионов:



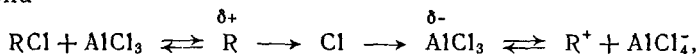
Это означает, что удлинение и разветвление цепи углеродных атомов в олефине значительно повышает его способность к алкилированию:



В ряде случаев алкилирование олефинами протекает под влиянием инициаторов радикально-цепных реакций, освещения или высокой температуры. Здесь промежуточными активными частицами являются свободные радикалы. Реакционная способность разных олефинов при таких реакциях значительно сближается.

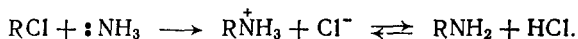
Хлорпроизводные являются алкилирующими агентами наиболее широкого диапазона действия. Они пригодны для С-, О-, S- и N-алкилирования и для синтеза большинства элементо- и металлорганических соединений. Применение хлорпроизводных рационально для тех процессов, в которых их невозможно заменить олефинами или когда хлорпроизводные дешевле и доступнее олефинов.

Алкилирующее действие хлорпроизводных проявляется в трех различных типах взаимодействий: в электрофильных реакциях, при нуклеофильном замещении и в свободно-радикальных процессах. Механизм электрофильного замещения характерен главным образом для алкилирования по атому углерода, но, в отличие от олефинов, реакции катализируются только апротонными кислотами (хлориды алюминия, железа). В предельном случае процесс идет с промежуточным образованием карбокатиона

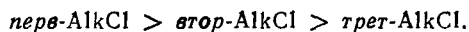
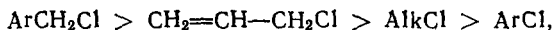


в связи с чем реакционная способность алкилхлоридов зависит от поляризации связи С—Сl или от стабильности карбокатионов и повышается при удлинении и разветвлении алкильной группы: $CH_3-CH_2Cl < (CH_3)_2CHCl < (CH_3)_3CCl$.

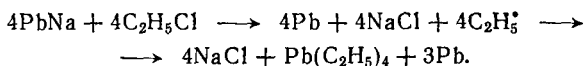
При другом типе реакций, характерном для алкилирования по атомам кислорода, серы и азота, процесс состоит в нуклеофильном замещении атома хлора. Механизм аналогичен гидролизу хлорпроизводных, причем реакция, как правило, протекает в отсутствие катализаторов:



Реакционная способность хлорпроизводных изменяется в данных процессах таким же образом, как при гидролизе, а именно:



Целый ряд процессов алкилирования хлорпроизводными протекает по свободно-радикальному механизму. Это особенно характерно для синтезов элементо- и металлорганических соединений, когда свободные радикалы образуются за счет взаимодействия с металлами:

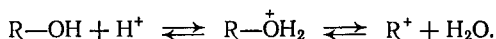


Спирты и простые эфиры способны к реакциям С-, О-, N- и S-алкилирования. К простым эфирам можно отнести и оксиды олефинов, являющиеся внутренними эфирами гликолей, причем из всех простых эфиров только оксиды олефинов практически используют в качестве алкилирующих агентов. Спирты применяют для О- и N-алкилирования в тех случаях, когда они

Таблица 7. Тепловой эффект важнейших реакций алкилирования

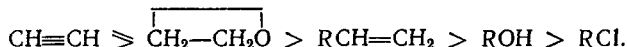
| Алкилирующий агент | Разрываемая связь | $-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль | Алкилирующий агент | Разрываемая связь | $-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль |
|--------------------|-------------------|--------------------------------------|--|-------------------|--------------------------------------|
| $RCH=CH_2$ | Салиф—Н | 84—100 | ROH | O—H | 0—21 |
| | Сар—Н | 96—104 | | N—H | 21—42 |
| | O—H | 50—63 | | | |
| RCI | Сар—Н | 34—42 | $\overline{CH_2-CH_2O}$ $CH\equiv CH$ | O—H | 88—104 |
| | O—H | ≈ 0 | | O—H | 100—117 |
| | N—H | 0—25 | | | |

дешевле и доступнее хлорпроизводных. Для разрыва их алкил-кислородной связи требуются катализаторы кислотного типа:



Энергетическая характеристика основных реакций алкилирования. В зависимости от алкилирующего агента и типа разрываемой связи в алкилируемом веществе процессы алкилирования имеют сильно различающиеся энергетические характеристики. Значения тепловых эффектов для газообразного состояния всех веществ в некоторых важных процессах алкилирования по С-, О- и N-связям приведены в табл. 7. Так как они существенно зависят от строения алкилируемых веществ, то в таблице приводятся наиболее часто встречающиеся пределы изменения тепловых эффектов.

Из сравнения приведенных данных видно, что при использовании одного и того же алкилирующего агента теплота реакции при алкилировании по разным атомам уменьшается в следующем порядке $C_{ар} > C_{алиф} > N > O$, а для разных алкилирующих агентов изменяется так:



Особенно большой тепловой эффект алкилирования с участием этиленоксида и ацетилена обусловлен значительной напряженностью трехчленного оксидного цикла и высокой эндотермичностью соединений с тройной связью.

Некоторые из реакций, представленных в табл. 7, обратимы; условия их равновесия рассмотрены далее при конкретном изложении физико-химических закономерностей этих процессов.

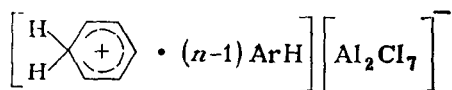
АЛКИЛИРОВАНИЕ ПО АТОМУ УГЛЕРОДА

К процессам этого типа принадлежат очень важные в практическом отношении реакции алкилирования ароматических соединений и ядро и реакции алкилирования парафинов. В более общем плане их можно разделить на процессы алкилирования по ароматическому и насыщенному атому углерода.

Химия и теоретические основы алкилирования ароматических соединений

Катализаторы. При алкилировании ароматических углеводородов (бензол, толуол и др.) хлорпроизводными в промышленности в качестве катализатора используют только хлорид алюминия, отличающийся наибольшей активностью из всех доступных апротонных кислот. Он же применяется при алкилировании углеводородов олефинами, но в этом случае пригодны и другие катализаторы кислотного типа (H_2SO_4 , безводный HF , BF_3 , фосфорная кислота на носителях, алюмосиликаты, цеолиты). Процесс с H_2SO_4 и HF проводят в жидкой фазе при $10\text{--}40^\circ\text{C}$ и $0,1\text{--}1,0$ МПа, с H_3PO_4 — в газовой фазе при $225\text{--}275^\circ\text{C}$ и $2\text{--}6$ МПа, с алюмосиликатами и цеолитами — в жидкой или газовой фазе при $200\text{--}400^\circ\text{C}$ и таком же давлении. Твердый фосфорно-кислотный катализатор имел одно время широкое распространение при алкилировании. Теперь же все большее внимание уделяется цеолитам, но преобладающее промышленное значение имеет хлорид алюминия, обладающий перед другими катализаторами рядом существенных преимуществ.

Хлорид алюминия в твердом виде практически не растворим в углеводородах и слабо катализирует реакцию. Однако по мере выделения HCl хлорид алюминия начинает превращаться в темное жидкое вещество, также не растворимое в избытке углеводорода. Этот комплекс Густавсона обладает высокой каталитической активностью, и реакция постепенно ускоряется. Его можно приготовить, пропуская HCl при нагревании через суспензию AlCl_3 в ароматическом углеводороде. Комплекс представляет собой соединение AlCl_3 и HCl с $1\text{--}6$ молекулами ароматического углеводорода, одна из которых находится в особом структурном состоянии (положительно заряженного иона (σ -комплекс), а остальные образуют сольватную оболочку

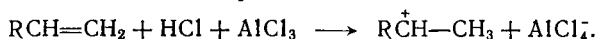


Во избежание медленного катализа твердым хлоридом алюминия этот активный каталитический комплекс целесообразно готовить предварительно и потом подавать на реакцию. Кроме HCl его образованию способствуют небольшие добавки воды или соответствующего хлорпроизводного, роль которых состоит в генерации HCl . Более приемлемо использовать HCl или RCl , так как вода дезактивирует часть катализатора, разлагая его. По этой же причине необходимо хорошо осушать реагенты и следить, чтобы в реакционную смесь не попадала вода, способная вызвать бурное разложение комплекса. Другими катализаторными ядами являются многие соединения серы и аммиак, в меньшей степени — диены и ацетилен. Следовательно, жид-

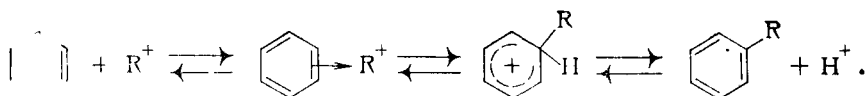
для реакционная масса при алкилировании с $AlCl_3$ состоит из двух фаз: каталитического комплекса и углеводородного слоя.

Механизм реакции. В качестве алкилирующих агентов в промышленности применяют главным образом хлорпроизводные и олефины. Использование спиртов менее эффективно, потому что при алкилировании спиртами хлорид алюминия разлагается, и протонные кислоты разбавляются образующейся водой. В обоих случаях происходит дезактивирование катализатора, что обуславливает его большой расход.

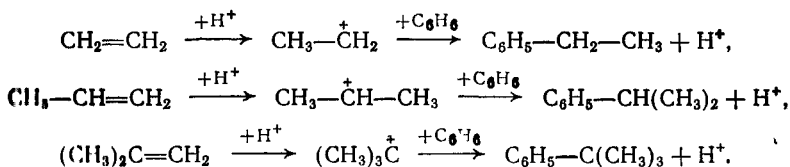
При реакции с хлорпроизводными или олефинами $AlCl_3$ расходуется только в каталитических количествах. В первом случае он активирует атом хлора, образуя сильно поляризованный комплекс или карбокатион, что с олефинами происходит только в присутствии сокатализатора — HCl :



В действительности при катализе комплексом хлорида алюминия с углеводородом необходимый для этого протон уже имеется в виде σ -комплекса. Он передается молекуле олефина, и образовавшийся карбокатион атакует ароматическое соединение, причем вся реакция происходит в слое каталитического комплекса, который непрерывно обменивается своими лигандами с углеводородным слоем. Получившийся тем или иным путем карбокатион, (или сильно поляризованный комплекс) атакует затем ароматическое ядро, причем реакция протекает через промежуточные π -комплекс и карбокатион с последующей быстрой стадией отщепления протона:

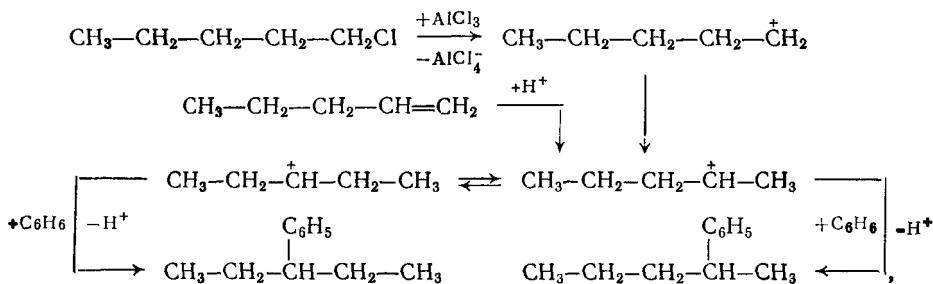


Строение алкильной группы в полученном продукте определяется правилом о промежуточном образовании наиболее стабильного карбокатиона (*трет- > втор- > перв-*). Поэтому в случае низших олефинов только из этилена образуется первичный алкилбензол (этилбензол), из пропилена — вторичный (изопропилбензол), а из изобутена — *трет*-бутилбензол:



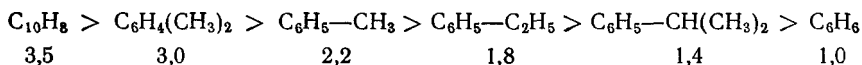
Однако при алкилировании высшими олефинами и хлорпроизводными наблюдается изомеризация алкильных групп, которая происходит перед алкилированием, поскольку алкилбензолы к ней уже не способны. Эта изомеризация протекает в направлении промежуточного образования наиболее стабильного

карбокатиона, но без нарушения углеродного скелета алкильной группы, а лишь с перемещением реакционного центра. Вследствие этого из хлорпроизводных и олефинов с прямой цепью атомов углерода получается смесь *втор*-алкилбензолов



а из соединений с разветвленной цепью — преимущественно *трет*-алкилбензолы.

Влияние строения ароматического соединения при реакциях алкилирования в общем такое же, как при других процессах электрофильного замещения в ароматическое ядро, но имеет свои особенности. Реакция алкилирования отличается сравнительно малой чувствительностью к электронодонорным заместителям в ядре. Так, активирующее влияние алкильных групп и конденсированных ядер при катализе реакции AlCl_3 изменяется следующим образом (для бензола величина принята за 1):

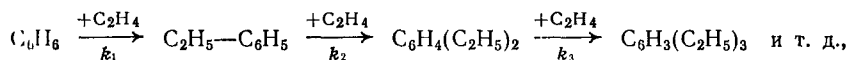


Электроноакцепторные заместители сильно дезактивируют ароматическое ядро. Хлорбензол алкилируется примерно в 10 раз медленнее бензола, а карбонильные, карбокси-, циано- и нитрогруппы приводят к полному дезактивированию ароматического ядра, вследствие чего соответствующие производные вообще не способны к алкилированию. Этим реакция алкилирования значительно отличается от других процессов замещения в ароматическое ядро, например от хлорирования и сульфирования.

Правила ориентации при алкилировании в общем подобны другим реакциям электрофильного замещения в ароматическое ядро, но строение продукта может существенно изменяться в зависимости от катализаторов и условий реакции. Так, электронодонорные заместители и атомы галогена направляют дальнейшее замещение преимущественно в *пара*- и *орто*-положения, однако в более жестких условиях и особенно при катализе хлоридом алюминия происходит изомеризация гомологов бензола с внутримолекулярной миграцией алкильных групп и образованием равновесных смесей, в которых преобладают термодинамически более стабильные изомеры. Ранее эта реакция встречалась применительно к изомеризации ксилолов в бо-

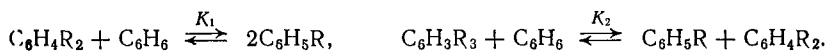
лее ценные изомеры (глава 1), но она протекает и с другими алкильными группами. При алкилировании нафталина это позволяет в мягких условиях получать 1-алкил-, а в более жестких — 2-алкилнафталин.

Последовательное алкилирование. При алкилировании ароматических соединений в присутствии любых катализаторов происходит последовательное замещение атомов водорода с образованием смеси продуктов разной степени алкилирования. Например, метилирование и этилирование бензола идет вплоть до получения гексаалкилбензолов

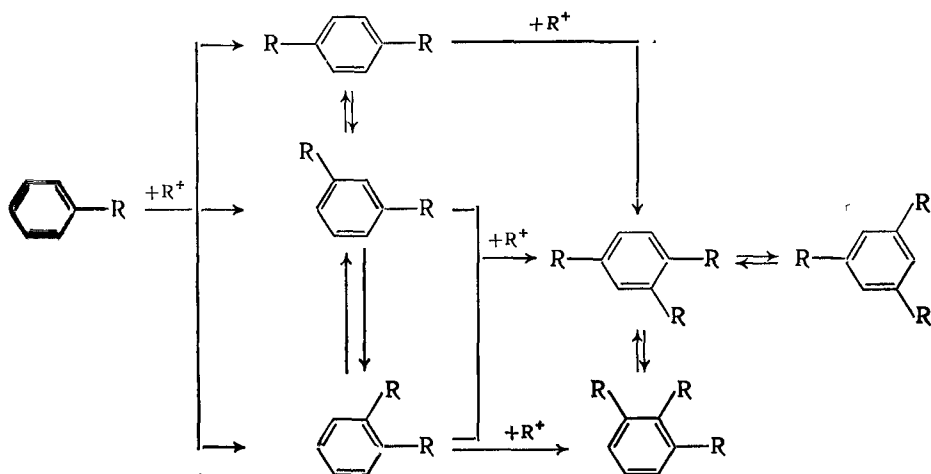


пропилирование — до получения тетраизопропилбензола и т. д.

Каждая из реакций при умеренной температуре является практически необратимой. Так, константы равновесия при синтезе этилбензола из этилена и бензола при 0, 200 и 500 °C равны соответственно $6 \cdot 10^{11}$, $2,2 \cdot 10^4$ и 1,9. Однако при катализе AlCl_3 и достаточно жестких условиях катализа алюмосиликатами и цеолитами происходит обратимая реакция переалкилирования (диспропорционирование) с межмолекулярной миграцией алкильных групп:



С теми же катализаторами протекает и рассмотренная выше обратимая изомеризация с внутримолекулярной миграцией алкильных групп, в результате которой среди диалкилбензолов преобладает *мета*-изомер, среди триалкилбензолов 1,3,5-изомер и т. д.:



Способность алкильных групп к миграции изменяется в такой последовательности $(\text{CH}_3)_3\text{C} > (\text{CH}_3)_2\text{CH} > \text{CH}_3-\text{CH}_2 \gg \text{CH}_3$,

причем с активным комплексом хлорида алюминия эти реакции довольно быстро идут уже при комнатной температуре, в то время как для метилбензолов требуется длительное нагревание.

Таким образом, при катализе протонными кислотами, а в более мягких условиях — с другими катализаторами состав продуктов алкилирования определяется кинетическими факторами, а с $AlCl_3$ и в более жестких условиях катализа алюмосиликатами и цеолитами в пределе может установиться равновесный состав изомеров и продуктов последовательного алкилирования. Это имеет большое значение при выборе оптимального мольного соотношения реагентов при алкилировании, определяемого экономическими затратами на образование полиалкилбензолов и возвращение избыточного бензола.

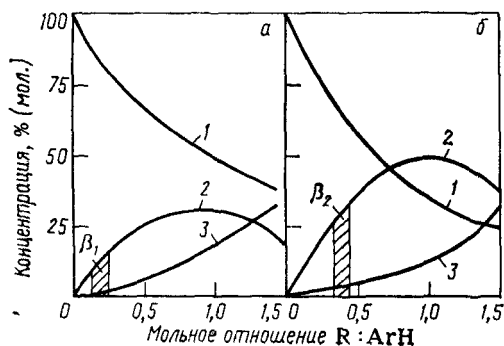
При кинетическом режиме процесса, поскольку вторая стадия алкилирования протекает быстрее первой, при $k_2/k_1 = (1,2 \div 2,0)$ максимальное содержание моноалкилбензола в смеси составляет только 25—30 % (мол.). Для повышения селективности приходится работать при мольном соотношении алкилирующего агента и бензола $\beta_1 = 0,1—0,2$, идя на значительные затраты по отгонке и возвращению избыточного бензола на реакцию (рис. 72, а).

Для получения моноалкилбензола равновесный состав продуктов последовательного алкилирования значительно выгоднее, чем кинетический (рис. 72, б). Так, константа равновесия первой из написанных ранее реакций переалкилирования в случае этил- и изопропилбензолов равна ≈ 4 , что соответствует максимуму образования моноалкилбензола ≈ 50 % (мол.). Кроме того, побочно получающиеся диалкилбензолы можно возвращать на реакцию, где они будут при переалкилировании с бензолом превращаться в целевой продукт. Все это значительно повышает селективность и позволяет работать при мольном соотношении алкилирующего агента к бензолу $\beta_2 = 0,30—0,50$, значительно сокращая количество избыточного бензола и затраты на его отгонку и возвращение на реакцию.

Побочные реакции. Кроме рассмотренного ранее образования полиалкилбензолов при алкилировании нежелательны смолообразование, деструкция алкильных групп и полимеризация олефинов.

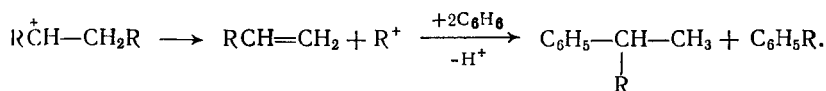
Рис. 72. Зависимость состава реакционной массы при необратимом (а) и обратимом (б) алкилировании бензола от соотношения исходных реагентов:

1 — бензол; 2 — моноалкилбензол, 3 — диалкилбензол

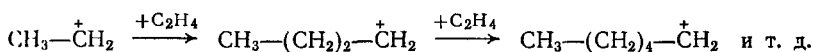


Смолообразование состоит в получении конденсированных ароматических соединений с высокой температурой кипения. Из подобных продуктов при алкилировании бензола обнаружены диарилалканы, триарилинданы, диарилолефины и др. При алкилировании нафталина получается больше смолы, и в ней найдены динафтил и другие вещества с конденсированными циклами. Смолообразование становится особенно существенным при повышении температуры.

Эти же условия ведут к нежелательной деструкции алкильных групп и побочному образованию алкилбензолов с более короткой алкильной группой. Так, при реакции с пропиленом побочно получается этилбензол, с этиленом — толуол и т. д. Особенно заметна такая деструкция при алкилировании алкилгалогенидами и олефинами с достаточно длинной углеродной цепью. Деструкция, вероятно, происходит на стадии расщепления карбокатиона, образовавшегося из алкилирующего агента:



Наконец, образование полимеров происходит в результате последовательного взаимодействия карбокатиона с олефином (катионная полимеризация):



Полимеры имеют небольшую молекулярную массу, и их образование подавляется наличием избытка ароматического углеводорода при снижении концентрации олефина в жидкой фазе.

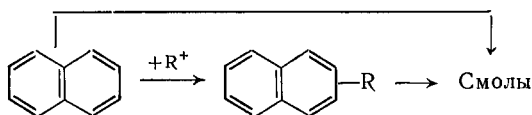
Кинетика процесса. Сама реакция алкилирования с активным комплексом хлорида алюминия идет очень быстро, сильно ускоряется при механическом перемешивании или интенсивном барботировании газообразных олефинов через реакционную массу и протекает в диффузионной или близкой к ней области. Ее скорость повышается при росте давления, но мало зависит от температуры, имея низкую энергию активации. При этом сохраняется обычная зависимость в реакционной способности олефинов — более сильная, чем различие в их растворимости. Видимо, лимитирующей является стадия диффузии олефина через пограничную пленку каталитического комплекса хлорида алюминия, в которой протекают все реакции. В отличие от этого, переалкилирование идет значительно медленнее и существенно ускоряется при повышении температуры, так как имеет энергию активации ≈ 63 кДж/моль.

Обе реакции замедляются при постепенном дезактивировании катализатора, но особенно сильно падает скорость переалкилирования. В результате в реакционной смеси будет накапливаться значительное количество полиалкилбензолов, не успевающих вступить в обратимую реакцию переалкилирования.

Во избежание этого приходится ограничивать подачу реагентов, и, следовательно, возможность интенсификации процесса лимитируется самой медленной реакцией переалкилирования.

На дезактивирование катализатора кроме примесей реагентов влияет накопление некоторых побочных продуктов алкилирования, способных прочно связывать AlCl_3 или образовывать стабильные σ -комплексы, с трудом отдающие свой протон молекуле олефина. Такими веществами при низкой температуре, когда переалкилирование идет медленно, являются полиалкилбензолы, а при высокой температуре — полициклические ароматические соединения и смолы. В результате оказывается, что оптимальные производительность и расход катализатора при получении этил- и изопропилбензола достигаются при некоторой средней температуре ($\approx 100^\circ\text{C}$), когда переалкилирование протекает уже достаточно быстро, но полициклических веществ, дезактивирующих катализатор, получается еще мало.

При синтезе соединений с более длинной алкильной группой выбор температуры лимитируется побочной реакцией деструкции, а при получении алкилнафталинов процессами конденсации и осмоления. В этих случаях ее оптимум равен $30\text{--}50^\circ\text{C}$, причем при алкилировании нафталина селективность можно дополнительно повысить применением растворителя. Это объясняется тем, что в системе реакций



смолообразование имеет второй порядок по нафталину или алкилнафталину, а основная реакция — первый. В результате селективность по алкилнафталину растет при снижении концентрации нафталина.

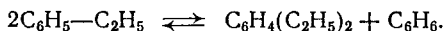
Технология алкилирования ароматических углеводородов

К наиболее многотоннажным продуктам, вырабатываемым алкилированием ароматических соединений, относятся этил- и изопропилбензол.

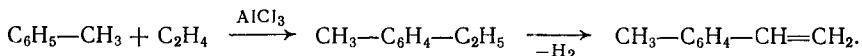
Этилбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_2\text{H}_5$ — бесцветная жидкость, кипящая при 136°C . Его практическое значение состоит почти исключительно в дальнейшем превращении в **стирол** $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH}_2$, являющийся одним из важнейших мономеров для выработки пластических масс и синтетического каучука. Наиболее дешевый этилбензол получают, выделяя его из ксилольной фракции продуктов риформинга или пиролиза, где он содержится в количестве $10\text{--}15\%$ (см. главу 1); основная же масса этилбензола производится алкилированием бензола этиленом.

Диэтилбензол $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, побочно образующийся при этой реакции и представляющий собой смесь *мета*- и *пара*-изомеров,

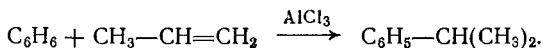
приобрел значение для получения *дивинилбензола* $C_6H_4(CH=CH_2)_2$ — ценного мономера для выработки ионообменных смол. Диэтилбензол лучшего качества получается, однако, переалкилированием этилбензола с $AlCl_3$:



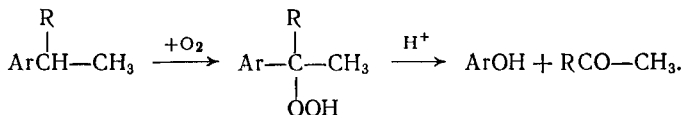
Аналогично этилбензолу алкилированием толуола производят *этилтолуол*, а из него дегидрированием — *винилтолуол*, который может иногда служить заменителем стирола, что очень важно в связи с дефицитом бензола



Изопропилбензол $C_6H_5-CH(CH_3)_2$, иначе называемый *кумол*, представляет собой бесцветную жидкость (т. кип. $152,5^\circ C$). Его получают алкилированием бензола пропиленом:

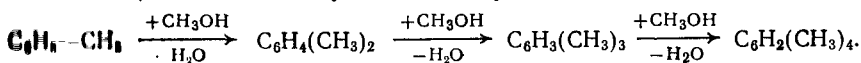


Первоначально изопропилбензол применяли в качестве высокооктановой добавки к моторным топливам, а в настоящее время основным его потребителем является химическая промышленность. Изопропилбензол перерабатывают в α -метилстирол $C_6H_5-C(CH_3)=CH_2$ (мономер для синтетического каучука) и особенно в больших количествах — в изопропилфенилгидропероксид (гидропероксид кумола) $C_6H_5-C(CH_3)_2-OOH$, из которого получают фенол и ацетон. Аналогичным образом из диизопропилбензола производят двухатомные фенолы (гидрохинон и резорцин), из изопропилтолуола — крезолы и ацетон. 2-Изопропилнафталин может служить сырьем для синтеза β -нафтола



В меньшем размере используется в промышленности реакция алкилирования ароматических углеводородов изобутиеном, из продуктов которой необходимо отметить *n*-трет-бутилтолуол $(CH_3)_3C-C_6H_4-CH_3$. Он перерабатывается дальше путем окисления в *n*-трет-бутилбензойную кислоту, имеющую значение для производства лаковых смол и синтетического каучука.

Три- и тетраметилбензолы, особенно самые ценные из них *псевдокумол* (1,2,4-триметилбензол) и *дурол* (1,2,4,5-тетраметилбензол), выгодно получать из толуола и метанола:

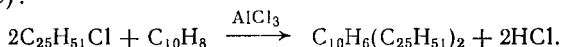


На гетерогенных катализаторах кислотного типа (цеолиты, алюмосиликаты) реакция протекает при $300-400^\circ C$, причем побочно образующиеся изомеры три- и тетраметилбензолов,

а также пентаметилбензол можно возвращать на реакцию, где они превращаются в целевые продукты.

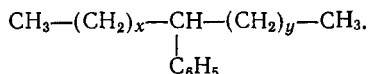
Немаловажное значение имеют *алкилароматические пластификаторы, смазочные масла и присадки*, получаемые алкилированием ароматических углеводородов. Смазочные масла синтезируют алкилированием (в присутствии AlCl_3) нафталина или смесей ароматических углеводородов, экстрагируемых из нефтяных фракций.

Присадки к смазочным маслам, производимые алкилированием ароматических углеводородов, имеют разное назначение. Так, из монохлорпарафина и нафталина синтезируют «парафлу» — продукт, добавляемый к смазочным маслам для понижения температуры застывания (такие вещества называют *депрессорами*):



Синтетические пластификаторы (мягчители) для каучуков вырабатывают аналогичным образом из тех же исходных веществ.

Алкилбензолы с достаточно длинной алкильной группой являются промежуточными продуктами для выработки поверхностно-активных и моющих веществ типа *сульфонолов* $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{ONa}$, которые получают при дальнейшем сульфировании алкилбензолов и нейтрализации. Раньше для производства таких алкилбензолов служили низшие полимеры и сополимеры пропилена и бутенов, но из-за их разветвленной структуры получались ПАВ, обладающие плохой биохимической разлагаемостью. Поэтому в настоящее время применяют следующие алкилирующие агенты: 1) монохлорпарафины, получаемые хлорированием деароматизированных фракций керосина или выделенных из них тем или иным путем «мягких» парафинов, и 2) олефины с прямой цепью углеродных атомов, полученные дегидрированием парафинов C_{10} — C_{16} . Они дешевле α -олефинов и ввиду изомеризирующего действия AlCl_3 и других катализаторов дают при алкилировании те же самые продукты, представляющие собой смесь *втор-алкилбензолов* с разным положением ароматического ядра:



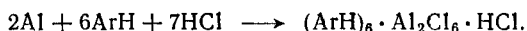
Кроме того, в нем находятся дизамещенные продукты ($\text{C}_6\text{H}_4\text{R}_2$), а при алкилировании монохлорпарафином, полученным из недостаточно чистого сырья, присутствуют также *трет-алкил-* и *циклоалкилбензолы*.

Исходные вещества. Технический бензол или другой ароматический углеводород, применяемый для алкилирования, нужно предварительно осушать, для чего используют отгонку воды в виде азеотропной смеси с ароматическим углеводородом (бензол или толуол). При такой азеотропной осушке содержание

влаги снижается до 0,002—0,005 %. Фракции низших олефинов поступают с газоразделительных установок пиролиза или крекинга достаточно сухими, но нередко содержат различные примеси, ведущие к повышенному расходу реагентов и катализатора, а также к образованию побочных веществ, от которых иногда трудно очистить целевой продукт (C_2H_2 или его гомологи, бутadiен-1,3, другие олефины). Нередко очистку фракций от этих веществ не проводят, допуская наличие 2—3 % (об.) указанных примесей, но значительно лучшие результаты получаются, когда количество этих примесей снижено примерно в 10 раз. Более тонкая очистка фракций от ненасыщенных веществ для алкилирования не требуется, что в еще большей степени относится к примесям парафинов. Очевидно, что оптимальная степень очистки фракций должна определяться экономическими расчетами.

Хлорид алюминия поступает на реакцию в виде жидкого каталитического комплекса, который готовят в аппарате с мешалкой при небольшом нагревании из технического $AlCl_3$, диэтилбензола или примерно равных количеств бензола и диалкилбензола (только из бензола комплекс не получается) с небольшой добавкой хлорпроизводного (например, C_2H_5Cl) или иногда воды. При наличии на предприятии безводного HCl его тоже можно использовать для получения комплекса.

В последнее время рекомендовано готовить комплекс централизованно — из отходов металлического алюминия, ароматических углеводородов и безводного HCl :



Реакционный узел. Периодический процесс проводят в реакторе с мешалкой и охлаждающей рубашкой, а иногда со змеевиком. В реактор загружают бензол и $AlCl_3$ или каталитический комплекс (10—20 % от объема реакционной массы), после чего при перемешивании добавляют жидкий олефин или хлорпроизводное, поддерживая заданную температуру. Переход к непрерывному процессу в случае жидких алкилирующих агентов осуществляется двумя основными способами.

При первом из них используют трубчатый реактор (рис. 73, а), в нижней части которого имеется мощная мешалка, эмульгирующая реакционную массу. Исходные реагенты и отстоявшийся в сепараторе каталитический комплекс поступают в нижнюю часть реактора, а образующаяся эмульсия поднимается вверх по трубам и охлаждается водой, проходящей в межтрубном пространстве. В сепараторе углеводородный слой отделяют от каталитического комплекса и затем направляют на переработку. Время пребывания смеси в аппарате должно обеспечивать завершение реакции.

Другой способ непрерывного проведения процесса для жидких алкилирующих агентов состоит в применении каскада из двух-четырех реакторов с мешалками (рис. 73, б). В первый

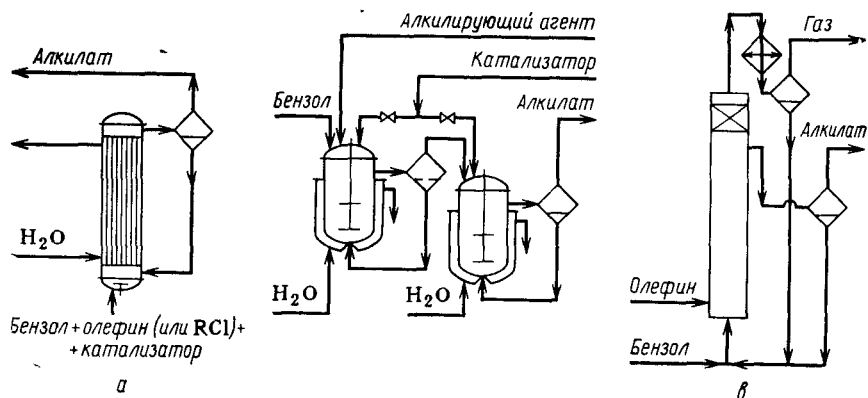


Рис. 73. Реакционные узлы для алкилирования ароматических углеводородов в присутствии хлорида алюминия:

а — трубчатый реактор, б — каскад реакторов с мешалками, в — реактор колонного типа

аппарат подают исходные реагенты, а реакционная масса через боковой перелив перетекает в следующий реактор, проходя предварительно сепаратор; в нем каталитический комплекс отделяется и возвращается обратно в реактор. Устройство каскада обусловлено тем, что в единичном реакторе смешения трудно избежать потерь алкилирующего агента с готовым продуктом. Время пребывания реакционной массы в каскаде при температуре реакции $40\text{--}60^\circ\text{C}$ составляет ≈ 50 мин, причем оно определяется условиями отвода тепла и желанием приблизиться к равновесию, благоприятному для получения моноалкилированных соединений

Алкилирование ароматических углеводородов газообразными олефинами проводят в барботажных колоннах (рис. 73, в), внутренняя поверхность которых защищена от коррозии кислотостойкими плитками. Жидкая реакционная масса, заполняющая колонну до бокового перелива, состоит из каталитического комплекса $AlCl_3$ [20—40 % (об.)] и не растворимой в нем смеси ароматических углеводородов. В нижнюю часть колонны подают сухой бензол и олефиновую фракцию, которая барботирует через жидкость, интенсивно ее перемешивая. Жидкая реакционная масса стекает через боковой перелив в сепаратор, где отстаивается более тяжелый каталитический комплекс, возвращаемый в низ алкилятора, а алкилат поступает на дальнейшую переработку.

Тепло реакции отводится практически только за счет нагревания реагентов и испарения бензола. Пары бензола вместе с отходящими газами попадают в обратный холодильник, где бензол конденсируется и возвращается в алкилятор, а отходящие газы поступают на дальнейшую переработку. Следовательно, в алкиляторе устанавливается автотермический режим,

и температура в нем зависит от применяемого давления и количества отходящих газов (или от концентрации исходной олефиновой фракции).

При работе на разбавленных фракциях олефинов нередко применяют давление до 0,5—0,6 МПа, чтобы облегчить последующее улавливание бензола из отходящих газов. Температура в алкиляторе достигает 130—140 °С, что ведет к повышенному смолообразованию и дезактивированию катализатора. Целесообразно поэтому снижать давление до 0,15—0,20 МПа при наличии умеренного количества отходящих газов, когда температура сохраняется на оптимальном уровне — примерно 100 °С.

✓. **Технологическая схема производства.** На рис. 74 изображена технологическая схема производства этил- или изопропилбензола алкилированием бензола газообразным олефином в присутствии $AlCl_3$.

Свежий бензол вместе с бензолом, возвращенным со стадии разделения, поступает в колонну 3, предназначенную для осушки бензола азеотропной ректификацией. Низкокипящая азеотропная смесь бензола с водой конденсируется в конденсаторе 4 и разделяется в сепараторе 5 на два слоя. Воду с растворенным в ней бензолом отводят (ее можно использовать для промывки реакционной массы), а бензольный слой стекает на верхнюю тарелку колонны 3, создавая орошение. Осушенный бензол из куба колонны 3 в теплообменнике 2 подогревает

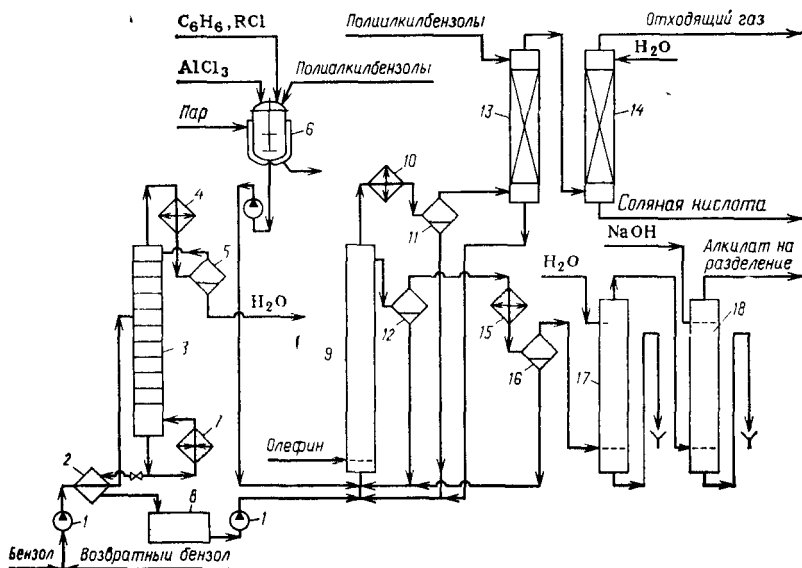


Рис. 74 Технологическая схема производства этил- или изопропилбензола: 1 — насос; 2 — теплообменник; 3 — колонна осушки бензола; 4, 10 — конденсаторы; 5 — сепаратор; 6 — аппарат для получения каталитического комплекса; 7 — кипятильник; 8 — сборник; 9 — алкилятор; 11 — газоотделитель; 12, 16 — сепараторы; 13 — абсорбер; 14 — водный скруббер; 15 — холодильник; 17, 18 — промывные колонны

бензол идущий на осушку, и попадает в сборник 8, откуда насосом непрерывно закачивается в алкилатор 9.

Каталитический комплекс готовят в аппарате 6 с мешалкой и рубашкой для обогрева паром. В него загружают полиалкилбензолы (ПАБ) или смесь бензола и полиалкилбензола (примерно в отношении 1:1) и хлорид алюминия (1 моль на 2,5—3,0 моль ароматических углеводородов), после чего при нагревании и перемешивании подают хлорпроизводное. Приготовленный комплекс периодически вводят в алкилатор.

Реакция проводится в описанной ранее непрерывно действующей колонне-алкилаторе 9 с горячим сепаратором 12 для отделения каталитического комплекса и обратным конденсатором 10 для возвращения испарившегося бензола и отвода тепла. Олефин поступает в низ колонны, предварительно проходя расходомер. Бензол из емкости 8 поступает в низ алкилатора, как и конденсат из конденсатора 10.

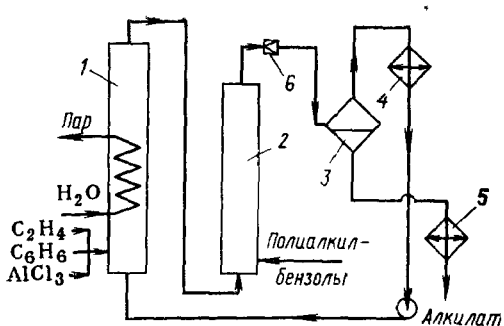
Газы, отходящие после конденсатора 10, содержат значительное количество паров легколетучего бензола (особенно при использовании разбавленных фракций олефинов). Для улавливания бензола эти газы направляют в абсорбер 13, который орошается полиалкилбензолами, выделенными из реакционной массы на стадии разделения. Собирающийся в нижней части абсорбера раствор бензола в полиалкилбензолах поступает в реакционный аппарат 9 для переалкилирования. Газы после абсорбера 13 промывают водой в скруббере 14 для удаления HCl и выводят в атмосферу или используют в качестве топочного газа.

Углеводородный слой, отбираемый после сепаратора 12, состоит из бензола, моно- и полиалкилбензолов. В нем присутствуют также в небольшом количестве другие гомологи бензола, получившиеся за счет примесей олефинов в исходной фракции или путем частичной деструкции алкильной группы под действием $AlCl_3$. При синтезе этил- и изопропилбензолов реакционная масса содержит 45—55 % бензола, 35—40 % моноалкилбензола, 8—12 % диалкилбензола и до 3 % более высокоалкилированных соединений, побочных продуктов и смол. Вся эта смесь проходит водяной холодильник 15 и дополнительно отстаивается в холодном сепараторе 16, откуда каталитический комплекс периодически возвращают в алкилатор. Алкилат направляют после этого на очистку от растворенного хлорида водорода и хлорида алюминия. С этой целью смесь промывают в системе противоточных колонн 17 и 18 вначале водой, а затем водной щелочью. Нейтрализованная смесь углеводородов (алкилат) поступает на ректификацию.

Продукты реакции разделяют в нескольких непрерывно действующих ректификационных колоннах (на рисунке не показаны). В первой отгоняют бензол и воду, растворившуюся в углеводородах на стадии промывки. В следующей колонне в вакууме отгоняют фракцию, содержащую главным образом целе-

Рис. 75. Схема гомогенного алкилирования бензола:

1 — алкилатор; 2 — переалкилатор, 3 — сепаратор, 4 — конденсатор, 5 — холодильный вентиль; 6 — дроссельный вентиль



вой продукт, но с примесью ближайших гомологов бензола. Ее подвергают затем дополнительной ректификации с выделением технического

этил- или изопропилбензолов. Кубовая жидкость второй колонны содержит полиалкилбензолы с примесью продуктов осмоления, которые образуются под действием AlCl_3 . Полиалкилбензолы отгоняют в вакууме от смол и используют для абсорбции бензола из отходящих газов и приготовления каталитического комплекса. Через эти промежуточные операции полиалкилбензолы снова возвращают в аппарат 9, где их подвергают деалкилированию. Выход целевого продукта с учетом всех потерь достигает 94—95 % при расходе 5—10 кг AlCl_3 на 1 т моноалкилбензола.

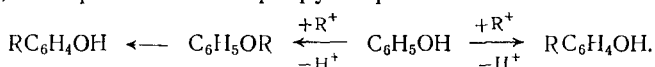
Рассмотренная технология алкилирования имеет ряд недостатков и в последнее время непрерывно совершенствуется. Так, образование большого объема сточных вод можно устранить, разлагая кислотный алкилат небольшим количеством воды; при этом получается концентрированный раствор гексагидрата AlCl_3 , находящий разнообразное применение. Предлагалось проводить неодинаковые по скорости процессы алкилирования бензола и переалкилирования полиалкилбензолов в разных аппаратах, что снижает количество рециркулята и энергетические затраты и позволяет работать при меньшем избытке бензола по отношению к олефину.

Один из вариантов усовершенствованного процесса алкилирования состоит в применении небольшого количества каталитического комплекса, растворяющегося в алкилате (гомогенное алкилирование). В этом случае, ввиду отсутствия больших масс катализатора, проводят реакцию при 160—200°C и соответствующем давлении, необходимом для поддержания смеси в жидком состоянии. В алкилатор 1 (рис. 75) подают этилен, бензол и небольшое количество каталитического комплекса, снимая выделяющееся тепло кипящим водным конденсатом и генерируя технологический пар (при обычной технологии это тепло не утилизируется). Полученный алкилат поступает в переалкилатор 2, куда подают полиалкилбензолы (ПАБ) со стадии разделения; они дают с бензолом дополнительное количество целевого продукта. Алкилат из аппарата 2 дросселируют до атмосферного давления, причем выделяющуюся энергию полезно утилизируют для испарения части бензола, который

конденсируют и возвращают на алкилирование. Жидкий алкилат из сепаратора 3 охлаждают и направляют на нейтрализацию и последующее разделение. По этой технологии уже работают несколько установок большой единичной мощности.

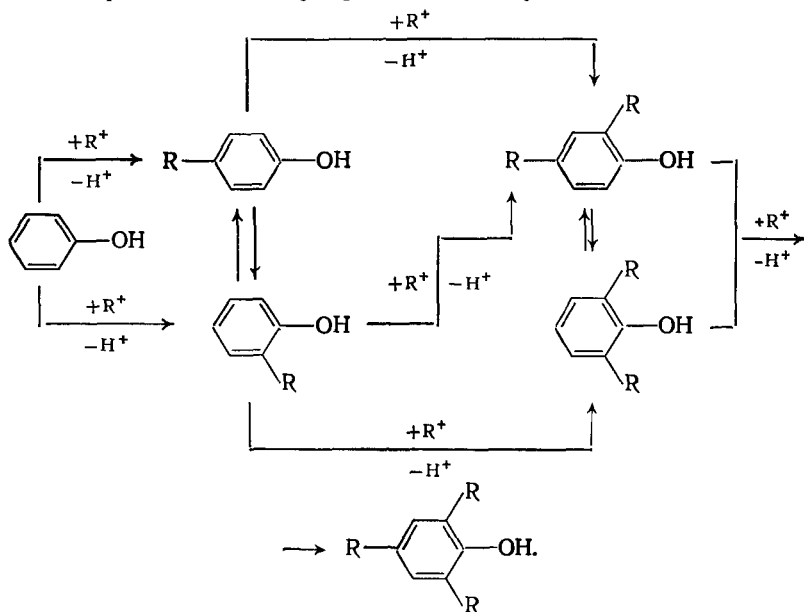
Алкилирование фенолов

Фенолы образуют с $AlCl_3$ неактивные соли $ArOAlCl_2$, поэтому для алкилирования фенолов в качестве катализаторов применяют протонные кислоты или металлоксидные катализаторы кислотного типа. Это позволяет использовать в качестве алкилирующих агентов только спирты и олефины. Наряду с продуктами замещения в ядре получается немного простых эфиров фенола, которые легко перегруппировываются в алкилфенолы:



Установлено, однако, что алкилфенолы преимущественно образуются путем прямого алкилирования в ядро. Механизм этой реакции аналогичен рассмотренному ранее для ароматических углеводородов, причем гидроксигруппа фенолов сильно активирует в особенности 4- и 2-положения при почти полном отсутствии в продуктах *мета*-изомеров.

Алкилирование протекает последовательно с образованием моно-, ди- и триалкилфенолов, но одновременно происходит катализируемая кислотами перегруппировка с миграцией *орто*-алкильных групп с образованием *пара*-изомеров, которые в данном случае являются термодинамически наиболее стабильными. Таким образом, схема превращений следующая:



Из моноалкилфенолов при катализе протонными кислотами всегда преобладает *пара*-изомер, но при повышении активности катализатора, температуры и продолжительности реакции доля этого изомера среди монозамещенных может возрастать от 60—80 до 95 % и более в связи с изомеризацией *орто*-изомера.

Из дизамещенных всегда значительно преобладает 2,4-диалкилфенол, доля которого еще больше растет при указанных выше условиях.

При последовательном введении алкильных групп, в отличие от алкилирования ароматических углеводородов, первая стадия протекает быстрее второй, а последняя, в свою очередь, быстрее третьей. На состав продуктов последовательного замещения влияет, кроме того, обратимая реакция переалкилирования

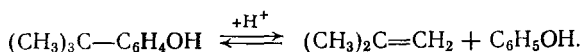


равновесие которой значительно сдвинуто вправо. Поэтому при повышении активности катализатора, температуры и продолжительности реакции в получаемой смеси может значительно возрасти содержание моноалкилфенола. Так, в сравнении с алкилированием бензола (см. рис. 72) максимум моноалкилфенола в кинетическом режиме процесса составляет ≈ 50 % (мол.), а в состоянии, приближающемся к равновесию, достигает 75—80 % (мол.). При целевом синтезе моноалкилфенолов это позволяет работать при сравнительно небольшом избытке фенола по отношению к олефину ($\beta = 0,8—0,95$) и даже при их эквимольном количестве. Селективность еще более возрастает в том случае, когда побочно образовавшиеся диалкилфенолы подвергаются переалкилированию с фенолом по записанной выше реакции.

При целевом синтезе диалкилфенолов, напротив, применяются избыток олефина, зависящий от соотношения скоростей и термодинамических факторов при последующих стадиях реакции.

Кроме эфиров фенолов и полиалкилзамещенных фенолов побочными продуктами алкилирования являются полиолефины и образующиеся из них алкилфенолы с более длинной цепью атомов углерода. Наоборот, при реакции с высшими, особенно с разветвленными олефинами наблюдается их деполимеризация с получением алкилфенолов, имеющих более короткую алкильную группу. Общий метод подавления этих побочных реакций — понижение температуры, поскольку алкилирование имеет самую низкую энергию активации (≈ 20 кДж/моль). Во избежание полимеризации олефина необходимо также снижать его концентрацию в жидкости, что достигается постепенным введением олефина в реакционную массу. Отметим, наконец, что реакции фенолов с изоолефинами в заметной степени обратимы, и нагрее-

вание соответствующих алкилфенолов с кислотным катализатором ведет к выделению олефина:



Вероятно, изомеризация и переалкилирование частично протекают за счет этой реакции.

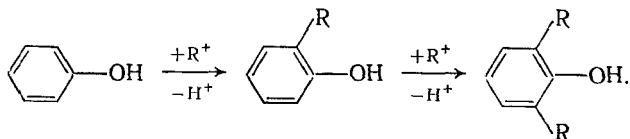
В качестве катализаторов — протонных кислот — в промышленности чаще всего применяют серную кислоту. Она является наиболее активной среди других доступных и дешевых кислот, но в то же время сильнее катализирует и побочные реакции, приводя дополнительно к сульфированию фенола и сульфатированию олефина и образуя фенолсульфокислоты $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OH}$ и моноалкисульфаты ROSO_2OH , которые также участвуют в катализе процесса. С серной кислотой алкилирование *n*-олефинами (кроме этилена) происходит при 100—120°C, а с более реакционно-способными изоолефинами и стиролом — уже при 50°C, однако для ускорения процесса и в последнем случае алкилирование проводят при $\approx 100^\circ\text{C}$, применяя H_2SO_4 в количестве 3—10 %. Другим катализатором, не вызывающим побочных реакций сульфирования и более мягким по своему действию, является *n*-толуолсульфокислота $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OH}$. Однако она имеет меньшую активность и большую стоимость, чем серная кислота.

С этими катализаторами алкилирование фенола протекает как гомогенная реакция по такому кинетическому уравнению:

$$r = k [\text{H}^+] [\text{Олефин}] [\text{ArOH}].$$

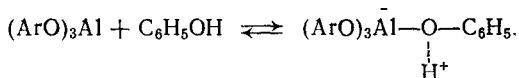
Общим их недостатком является необходимость в отмывке кислотного катализатора, вследствие чего образуется значительное количество токсичных сточных вод. Поэтому привлекли внимание и получили практическое применение гетерогенные катализаторы, особенно катионообменные смолы, которые отделяются от реакционной массы простым фильтрованием. С катионообменной смолой КУ-2 алкилирование фенолов изоолефинами происходит при 120—140°C, но медленнее, чем при катализе серной кислотой.

В последние годы получило распространение *орто*-алкилирование фенолов, протекающее при катализе фенолятами алюминия $(\text{ArO})_3\text{Al}$. В этом случае даже при незанятом *пара*-положении алкильная группа преимущественно направляется в *орто*-положение с последовательным образованием моно- и диалкилбензолов:



С изоолефинами реакция идет при температуре $\approx 100^\circ\text{C}$, повышение которой вызывает все более заметное *пара*-алкилирование.

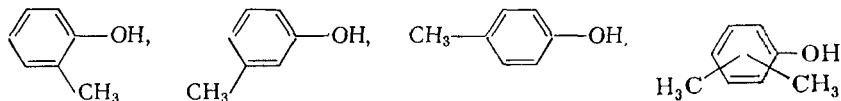
Катализ фенолятом алюминия объясняют его строением как апротонной кислоты, способной образовывать с фенолом комплекс, имеющий значительную кислотность:



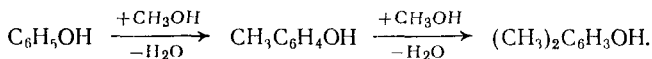
Считается, что олефин дает с протоном карбокатион, который не выходит в объем и при внутрикомплексной реакции атакует ближайшее к нему *орто*-положение фенола.

Аналогичный по своим закономерностям газофазный процесс алкилирования применим только для метилирования фенола метанолом. Его осуществляют с гетерогенным катализатором кислотного типа (оксид алюминия, алюмосиликаты и др.). При $200\text{--}290^\circ\text{C}$ получают в основном *о*-крезол, ксиленолы и анизол, но при более высокой температуре ($350\text{--}400^\circ\text{C}$), в соответствии с ранее рассмотренным, растет выход *п*- и *м*-крезолов и снижается выход анизола и ксиленолов.

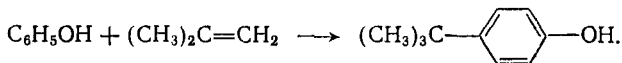
• **Получаемые продукты.** Простейшие гомологи фенола: *о*-, *м*- и *п*-крезолы и изомерные ксиленолы



находятся в продуктах коксования угля, но в очень небольшом количестве, не способном удовлетворить потребности в них для получения полимерных материалов, пестицидов, антиокислителей и т. д. Один из путей их синтеза, реализованный в промышленности ряда стран, состоит в газофазном метилировании фенола метанолом над гетерогенным катализатором:



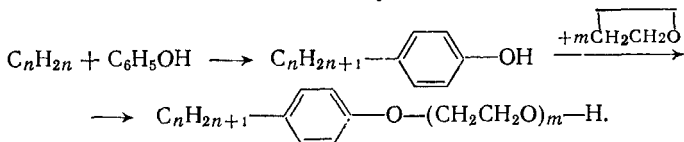
Из моноалкилфенолов представляет практический интерес *п*-трет-бутилфенол, получаемый из фенола и изобутена:



При его добавлении к фенолу при поликонденсации с формальдегидом получают маслорастворимые полимеры, что имеет значение при их применении в качестве лакокрасочных покрытий.

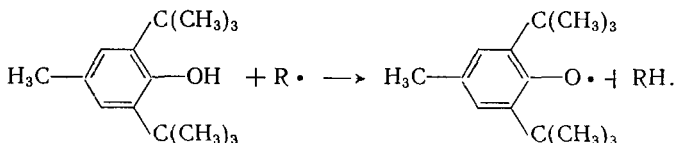
Моноалкилфенолы с алкильной группой из 5—8 атомов углерода являются сильными бактерицидными средствами, а при ее удлинении до 8—12 атомов С оказываются ценными промежуточными продуктами для синтеза неионогенных

поверхностно-активных веществ путем их оксиэтилирования:

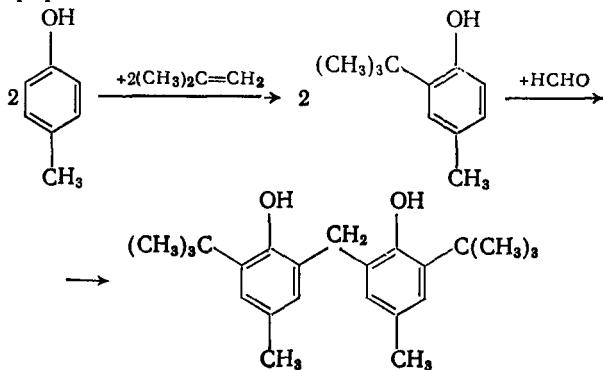


В качестве алкилирующих агентов используют низшие полимеры и сополимеры олефинов (диизобутен, тример и тетрамер пропилена, сополимеры бутена с пентенами и др.), из которых образуются *трет*-алкилфенолы. Чтобы получить продукты с лучшей биохимической разлагаемостью, целесообразнее применять *n*-олефины.

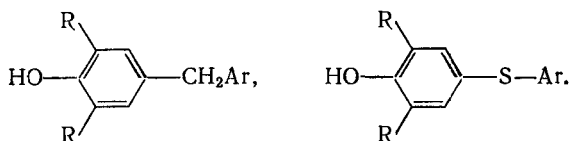
Важнейшей областью применения алкилфенолов и продуктов их дальнейшего превращения является производство стабилизаторов полимеров и масел против термоокислительной деструкции, развивающейся при эксплуатации этих материалов, особенно при повышенной температуре. Деструкция происходит по радикально-цепному механизму, причем ингибировать ее могут различные вещества, способные связывать свободные радикалы или же превращать их в нереакционно-способное состояние. Алкилфенолы дают при этом неактивные радикалы, стабилизированные сопряжением с ароматическим ядром, причем особенно сильный эффект оказывают фенолы с двумя разветвленными группами в *орто*-положении, когда влияние сопряжения дополняется пространственным влиянием объемистых заместителей:



Написанная формула принадлежит одному из самых распространенных стабилизаторов — *ионолу*, который получают из *n*-крезола и изобутена. Для этой же цели нашел применение антиоксидант-2246, получаемый конденсацией *о-трет*-бутил-*n*-крезола с формальдегидом



однако общим их недостатком является ограниченная сырьевая база, обусловленная дефицитностью крезолов. Именно по этой причине большое значение получило *орто*-алкилирование, позволяющее использовать в качестве сырья более доступный фенол. Большинство стабилизаторов этого типа принадлежит к двухъядерным соединениям с метиленовыми или сульфидными мостиками между 2,6-диалкилфенолом (полученным из изобутена, стирола и др.) и каким-либо ароматическим углеводородом (метилтиленом, дулолом) или другим алкилфенолом:



Технология процесса. Для алкилирования фенолов до сих пор часто применяют периодический процесс. При алкилировании высококипящими жидкими олефинами проводят реакцию в аппарате с мешалкой и рубашкой для обогрева паром или охлаждения водой. В него загружают фенол и катализатор, нагревают их до 90°C , после чего при перемешивании и охлаждении подают жидкий олефин (диизобутен, тример или тетрамер пропилена, стирол). Во второй половине реакции, наоборот, необходимо подогревать реакционную массу. Общая продолжительность операции составляет 2—4 ч. После этого реакционную массу нейтрализуют в смесителе 5 %-й щелочью, взятой в эквивалентном количестве к кислоте-катализатору, нагревая смесь острым паром. При этом отгоняется непрореагировавший олефин, который после конденсации паров отделяется в сепараторе от воды и может повторно использоваться для алкилирования. Нейтрализованный органический слой сырых алкилфенолов отделяют от водного раствора солей и направляют на вакуум-перегонку, при которой отгоняются вода, остатки олефина и непревращенный фенол.

В процессах получения алкилфенолов из газообразных олефинов целесообразно использовать не реактор с мешалкой, а пустотелую колонну, в которой реакционная масса перемешивается за счет барботирования олефина. Тепло реакции можно отводить с помощью внутренних или выносных холодильников. Для перехода на непрерывный процесс в целях его интенсификации и улучшения состава реакционной массы, как и при других необратимых последовательно-параллельных реакциях, выгоднее применять каскад таких реакторов.

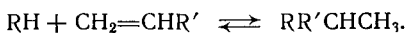
В новом процессе алкилирования фенола в присутствии ионообменных смол катализатор суспендирован в жидкости, находящейся в реакционной колонне. В низ колонны непрерывно подаются фенол и олефин. При $120\text{--}140^\circ\text{C}$ на смоле КУ-2 или при $150\text{--}160^\circ\text{C}$ на алюмосиликате объемная скорость подачи составляет $\approx 0,15 \text{ ч}^{-1}$. Реакционная масса отфильтровывается

от частиц катализатора и поступает на перегонку. Расход катализатора составляет всего 0,4 % от массы полученных алкилфенолов.

Алкилирование парафинов

Этот процесс предназначен для синтеза высокооктановых моторных топлив и получил широкое распространение во всех развитых странах, в том числе и в СССР.

Алкилирование парафинов олефинами является равновесным экзотермическим процессом, обратным крекингу углеводородов:



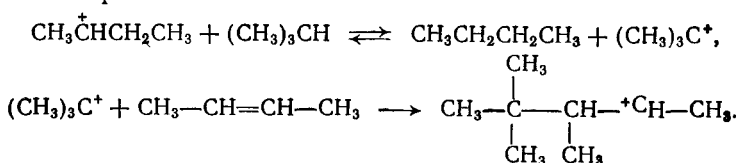
Термодинамические отношения для этой реакции уже рассматривались в главе 1 в приложении к крекинг-процессу. Очевидно, что равновесие обратной реакции алкилирования парафинов смещается вправо при понижении температуры, причем уже при 100°C и ниже можно считать ее практически необратимой. Именно в таких условиях процесс каталитического алкилирования изопарафинов и осуществляют в промышленности.

Катализаторами алкилирования парафинов олефинами могут служить те же вещества кислотного типа, что и для алкилирования ароматических соединений, — хлорид алюминия, безводный фторид водорода, серная кислота; последнюю используют чаще всего.

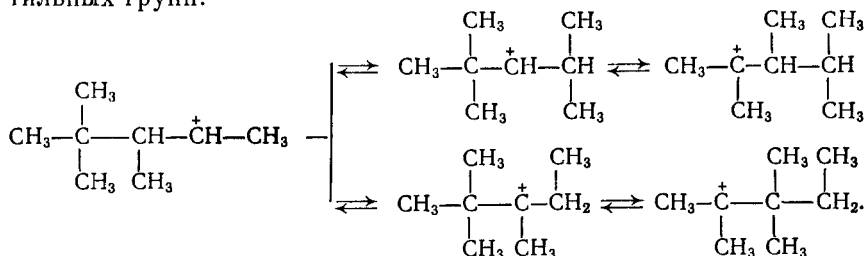
Из парафинов к каталитическому алкилированию способны только изопарафины, имеющие третичный атом углерода. Олефины могут быть различными (даже этилен), но обычно применяют *n*-бутены, алкилирующие изобутан с образованием углеводородов C₈H₁₈, по температуре кипения наиболее пригодных в качестве компонента моторного топлива.

Строение продуктов, образующихся при каталитическом алкилировании изопарафинов, обычно не соответствует ожидаемому из структуры исходных веществ. Так, при взаимодействии *n*-бутена с изобутаном получается смесь 2,2,4-, 2,3,4- и 2,3,3-триметилпентанов. Первый изомер, называемый просто изооктаном, является эталоном в шкале октановых чисел — для него октановое число принято равным 100.

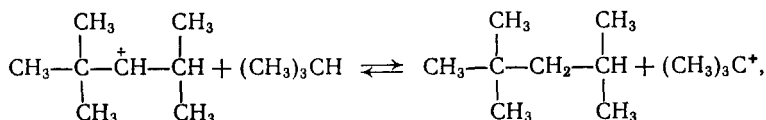
Причина несоответствия строения продуктов состоит в особенностях механизма реакции, осложненной процессами изомеризации. Вторичный карбокатион, образовавшийся из *n*-олефина, менее стабилен, чем третичный, вследствие чего происходит быстрый обмен гидрид-иона с изопарафином, причем образующийся *трет*-бутилкатион взаимодействует далее с исходным олефином:



Получившийся карбокатион склонен к внутримолекулярным перегруппировкам, сопровождающимся миграцией водорода и метильных групп:

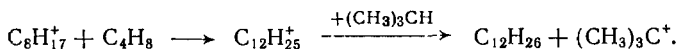


Эти карбокатионы взаимодействуют с изобутаном, в результате чего получаются углеводород C_8H_{18} и *трет*-бутилкатион



обеспечивающий протекание ионно-цепного процесса. Состав изомеров зависит как от стабильности промежуточных карбокатионов, так и от скорости их обменной реакции с изобутаном.

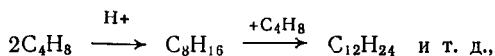
Очевидно, что промежуточно образующиеся изооктилкатионы также способны к реакции с олефинами:



Так происходят последовательно-параллельные реакции алкилирования, причем, чтобы подавить образование высших углеводородов, необходим избыток изопарафина по отношению к олефину.

В получаемых алкилатах обнаружены низшие и высшие парафины с числом атомов углерода, не кратным их числу в исходных реагентах. Так, при алкилировании изобутана бутенами алкилат содержит 6—10 % углеводородов C_5 — C_7 и 5—10 % углеводородов C_9 и высших. Очевидно, они могут появиться только в результате деструктивных процессов, которым способствует повышение температуры.

Еще одна побочная реакция — это катионная полимеризация олефина



при которой получают низкомолекулярные ненасыщенные полимеры, несколько ухудшающие качество алкилата и ведущие к повышенному расходу катализатора.

Применение избытка изопарафина подавляет все побочные реакции и положительно влияет на выход алкилата, содержание в нем целевой фракции, ее октановое число и расход катализатора. Чрезмерный избыток изопарафина ведет к

повышению экономических затрат на его регенерацию. Оптимальным оказался избыток, соответствующий мольному отношению изопарафин .олефин в исходной смеси от 4 : 1 до 6 : 1.

Температуру алкилирования выбирают такой, чтобы максимально подавлялись побочные реакции деструкции и полимеризации, но сохранялась достаточно высокая скорость процесса. При катализе серной кислотой проводят реакцию при 0—10°C, а с безводным фторидом водорода — при 20—30°C под некоторым давлением. Алкилирование изобутана этиленом в присутствии $AlCl_3$ проводят под давлением при 50—60°C.

Технология процесса. В промышленности алкилированию чаще всего подвергают изобутан и значительно реже изопентан. Из олефинов наибольшее применение как алкилирующие агенты нашли *n*-бутены (смесь 1- и 2-изомеров), которые с изобутаном дают алкилат, богатый углеводородами C_8 и часто называемый просто изооктаном. Нередко в качестве сырья берут бутан-бутеновую фракцию крекинг-газов, содержащую все необходимые реагенты и очищенную от бутадиена-1,3.

Реакционная масса представляет собой двухфазную систему, которую эмульгируют с помощью мешалок или питающих насосов. При использовании серной кислоты существенное значение имеет ее концентрация. Лучшие результаты получаются с 98—100 %-й кислотой, но она постепенно разбавляется влагой, присутствующей в исходных реагентах. Минимально допустимой считается концентрация 88—90 %, поэтому часть кислоты приходится все время отводить из системы и добавлять свежую. Расход серной кислоты составляет обычно 5—7 кг на 100 л алкилата. В самом реакторе объемное отношение кислоты и углеводородов составляет примерно 1 : 1 и даже доходит до 70 % (об.) кислоты. Избыточный катализатор отделяют от углеводородов в сепараторе и возвращают на реакцию.

Для процесса применяют аппараты двух типов, различающиеся способом отвода выделяющегося тепла: при помощи внутреннего охлаждения жидким аммиаком (или пропаном) или за счет испарения избыточного изобутана. В первом случае в алкиляторе, снабженном мощной мешалкой, имеются охлаждающие трубы, в которых теплоноситель испаряется (см. рис. 73, а). Его пары направляют затем на холодильную установку, где они снова превращаются в жидкость.

Более эффективен метод теплоотвода за счет испарения избыточного изобутана, что облегчает регулирование температуры. Один из интересных типов алкиляторов, работающих по этому принципу, изображен на рис. 76 (аппарат 4). В нем реакционное пространство разделено перегородками на несколько секций с мешалками (каскады). Бутен подводится отдельно в каждую секцию, вследствие чего концентрация олефина в секциях очень мала, и это позволяет подавить побочную реакцию полимеризации. Серная кислота и изобутан поступают в первую секцию слева, и эмульсия перетекает через вертикальные перегородки

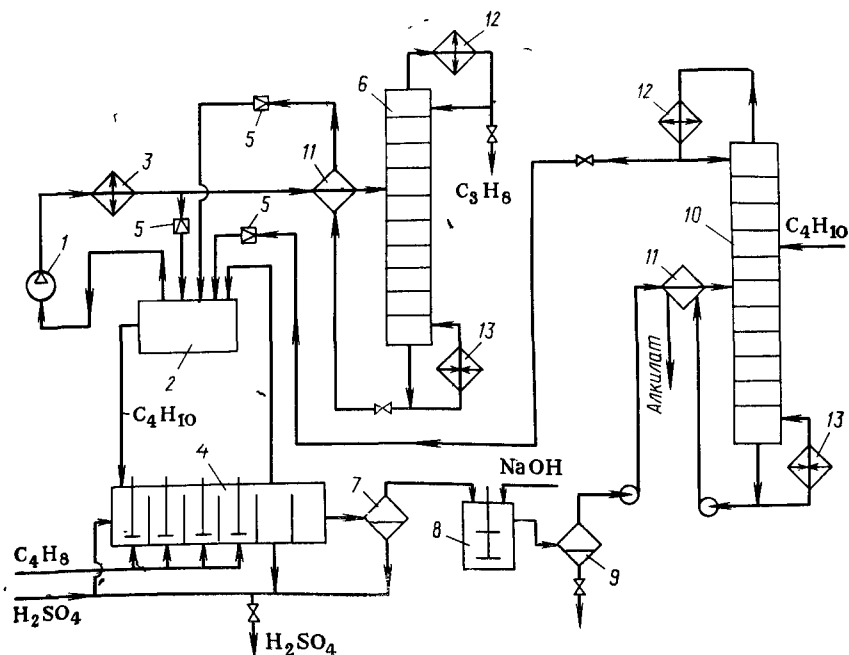


Рис. 76. Технологическая схема алкилирования изобутана *n*-бутином:

1 — компрессор, 2 — емкость, 3 — конденсатор; 4 — реактор; 5 — дроссельные вентили; 6 — депропанизатор; 7, 9 — сепараторы, 8 — нейтрализатор; 10 — дебутанизатор; 11 — теплообменники; 12 — конденсаторы-дефлегматоры, 13 — кипятильники

из одной секции в другую. Вторая справа секция служит сепаратором, в котором кислота отделяется от углеводородов и возвращается на алкилирование. Через последнюю перегородку перетекает смесь углеводородов, поступающая на дальнейшую переработку.

Технологическая схема алкилирования изобутана *n*-бутином представлена на рис. 76. В алкилатор 4 (в первую секцию слева) поступают жидкий изобутан, оборотная и свежая серная кислота; в каждую секцию подают жидкий *n*-бутен. За счет выделяющегося тепла часть избыточного изобутана испаряется; его пары попадают в емкость 2, служащую одновременно рефлюксом и сепаратором. Газ из этой емкости непрерывно забирается компрессором 1, сжимается до 0,6 МПа и при этом давлении конденсируется в водяном холодильнике 3. В дроссельном вентиле 5 давление снижается до рабочего ($\approx 0,2$ МПа), причем часть изобутана при дросселировании испаряется и разделяется в емкости 2. Оттуда жидкий изобутан снова направляется в алкилатор, завершая холодильный цикл. При непрерывной работе установки в изобутане накапливается пропан, образующийся в результате деструкции углеводородов и присутствующий в небольшом количестве в исходных углеводородных

фракциях. Поэтому в изобутановый холодильный цикл включен депропанизатор — ректификационная колонна 6. В нее отводят часть циркулирующего изобутана после холодильника 3, а изобутан, очищенный от пропана, возвращают после дросселирования в емкость 2.

Смесь, выходящая из последней секции алкилятора 4, содержит избыточный изобутан, октаны, углеводороды $C_5 - C_7$ и вышние. Ее подают в сепаратор 7 для отделения остатков серной кислоты. Кислоту возвращают в алкилятор, но часть ее отводят из системы и вместо нее подают свежую. Углеводородный слой из сепаратора 7 нейтрализуют 10 %-м раствором щелочи в аппарате 8 и разделяют полученную эмульсию в сепараторе 9. Нейтрализованная смесь углеводородов направляется на отгонку избыточного изобутана в ректификационную колонну 10. Чтобы для конденсации изобутана можно было использовать дешевый хладагент — воду, в колонне поддерживают давление $\approx 0,6$ МПа. В нее же подают свежую изобутановую фракцию. Часть изобутана возвращается на орошение колонны 10, а остальное количество после дросселирования поступает в емкость 2 и оттуда снова на реакцию. Таким образом совершается циркуляция изобутана. Из куба колонны 10 отбирают товарный алкилат.

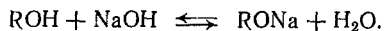
АЛКИЛИРОВАНИЕ ПО АТОМАМ КИСЛОРОДА, СЕРЫ И АЗОТА

Алкилирование по атомам O, S и N представляет собой основной метод синтеза соединений с простой эфирной связью, меркаптанов и аминов.

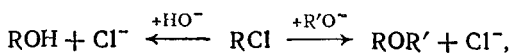
О-Алкилирование

Из процессов О-алкилирования практическое значение приобрели два: 1) алкилирование спиртов и фенолов хлорпроизводными и 2) алкилирование спиртов олефинами.

О-Алкилирование хлорпроизводными. Взаимодействие их со спиртами является обратимым и весьма медленным процессом, поэтому его проводят в присутствии щелочей, которые переводят спирты или фенолы в более реакционно-способные алколяты или феноляты:

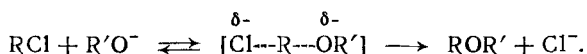


Равновесие реакции тем больше сминуто вправо, чем выше кислотность гидроксипроизводного (фенолы $>$ гликоли $>$ одноатомные спирты) и чем меньше концентрация воды в смеси. Поскольку наличие OH^- -ионов ведет к развитию побочного процесса гидролиза хлорпроизводного



для повышения селективности необходимо иметь избыток исходного гидроксисоединения по отношению к щелочи и ограничить количество воды, чтобы сдвинуть равновесие протолитического обмена вправо. Даже в случае более кислого фенола, который дает со щелочью фенолят с почти теоретическим выходом, наличие в смеси свободного фенола существенно увеличивает выход целевого продукта.

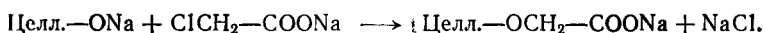
По механизму этот процесс аналогичен щелочному гидролизу хлорпроизводных и принадлежит к реакциям нуклеофильного замещения, идущим по второму порядку (см. главу 2):



Он также может сопровождаться параллельной реакцией де-гидрохлорирования, когда это позволяет строение хлорпроизводного.

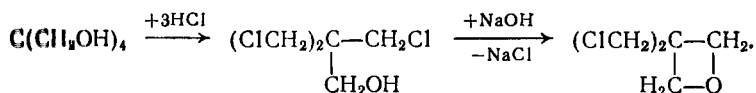
Синтез простых эфиров из хлорпроизводных применим для широкого круга веществ, причем скорость реакции зависит как от нуклеофильности алкоголята (фенолята), так и от реакционной способности хлорпроизводного, которая изменяется в последовательности, обычной для нуклеофильных реакций.

В промышленности О-алкилирование в небольших масштабах применяют для получения этил- и бензилцеллюлозы из соответствующих хлорпроизводных и целлюлозы, предварительно обработанной водной щелочью. Продуктом такого же типа является карбоксиметилцеллюлоза, которая получается при нагревании щелочной целлюлозы с хлорацетатом натрия:



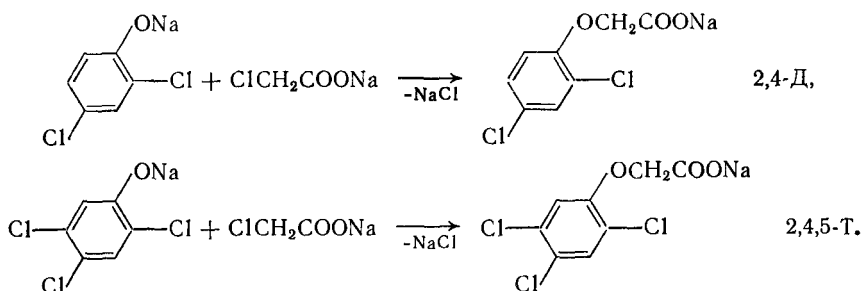
Карбоксиметилцеллюлоза способна сильно увеличивать вязкость водных растворов, латексов и масел. Она является непременным компонентом моющих средств, препятствующим обратному оседанию загрязнений на ткань.

На реакции О-алкилирования основаны методы синтеза несимметричных простых эфиров и некоторых циклических соединений, например мономера — бис(хлорметил) оксациклобутана:

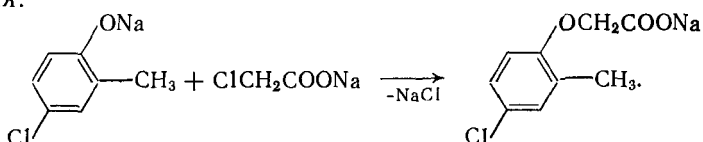


О Алкилирование используют для синтеза важного класса соединений с простой эфирной связью — солей хлорфеноксиуксусных кислот, являющихся ценными гербицидами. Все они получают взаимодействием соответствующих фенолятов с монохлорацетатом натрия в водном растворе. Наибольшее значение имеют соли 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (препарат

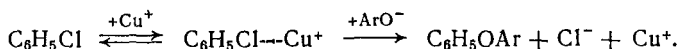
2,4-Д) и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты (препарат 2,4,5-Т)



Для этой же цели используют 2-метил-4-хлорфеноксиуксусную кислоту, получаемую из 4-хлор-о-крезола и монохлорацетата натрия:



Аналогичные реакции с менее реакционно-способным хлорбензолом (арил и р о в а н и е) протекают в относительно мягких условиях (200—250 °С) лишь при катализе медью или ее солями, которые предварительно активируют атом хлора:

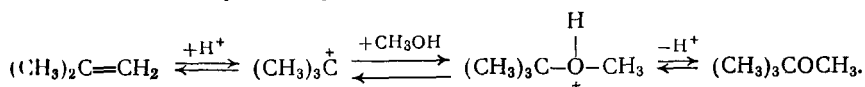


Этим путем получают дифениловый эфир $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$, а также полифениловые эфиры $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{OC}_6\text{H}_4)_n-\text{H}$, служащие термостойкими теплоносителями, смазочными материалами и т. п.

По технологии эти процессы во многом подобны реакциям гидролиза хлорпроизводных с замещением атомов хлора (см. главу 3). В случае нерастворимых в воде хлорпроизводных реакционная масса является гетерофазной, поэтому большое значение имеет ее эмульгирование путем перемешивания. При получении солей феноксиуксусных кислот протекает гомогенный процесс, так как все реагенты растворимы в воде. В зависимости от реакционной способности хлорпроизводного синтез осуществляют в интервале 60—200 °С, а для поддержания реакционной массы в жидком состоянии иногда требуется повышенное давление. При периодическом методе процесс проводится в обычном автоклаве с мешалкой и рубашкой для нагревания и охлаждения.

О-Алкилирование олефинами приобрело в последнее время важное значение для синтеза трет-бутилметилового эфира — высокооктанового компонента моторных топлив. Его получают из

метанола и изобутена при кислотном катализе реакции:



Реакция протекает с выделением тепла, а ее равновесие смещается вправо при повышении давления и снижении температуры. Наиболее эффективными катализаторами оказались катионообменные смолы при 50—100°C. При этом в качестве сырья можно использовать бутеновые фракции, освобожденные только от бутадиена-1,3, поскольку в описанных условиях *n*-бутены не способны к реакции с метанолом.

Технологическая схема производства *трет*-бутилметилового эфира представлена на рис. 77. Бутеновую фракцию, очищенную от бутадиена-1,3, свежий метанол и его рецикл подают в систему, состоящую из двух последовательных колонных реакторов 1 и 2. В первом имеется подвижный слой катализатора (катионита) и производится охлаждение водой, во втором реакция протекает без охлаждения со стационарным слоем катионита. Реакционная масса поступает в ректификационную колонну 3, снабженную дефлегматором 4 и кипятильником 5. В ней отделяется легкая фракция (углеводороды C_4 с небольшим количеством метанола) от более тяжелой (*трет*-бутилметилловый эфир с основной частью метанола). Последнюю подают в ректификационную колонну 7, из куба которой выходит товарный *трет*-бутилметилловый эфир, а метанол с верха колонны возвращается на реакцию. Легкая фракция после колонны 3 промывается водой в экстракционной колонне 9, где из углеводородов C_4 удаляются остатки метанола. Во фракции C_4 еще находится немного воды и побочно образующегося диметилового эфира, которые удаляются при дополнительной ректификации, не

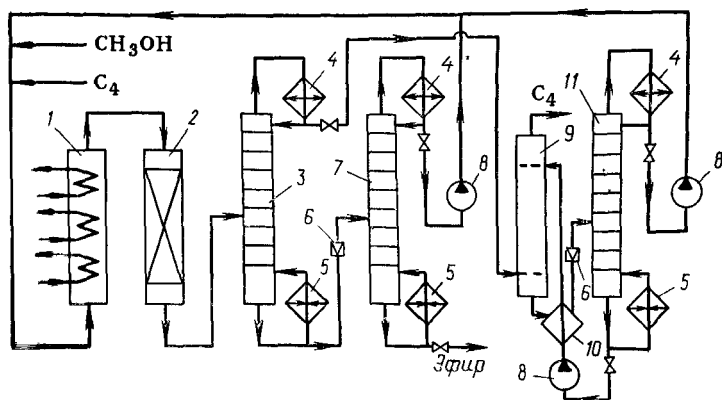


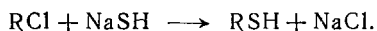
Рис. 77 Технологическая схема производства *трет*-бутилметилового эфира
1, 2 — реакторы; 3 — колонна первичного разделения; 4 — дефлегматоры; 5 — кипятильники; 6 — дренажные клапаны; 7, 11 — ректификационные колонны; 8 — насосы; 9 — экстракционная колонна; 10 — теплообменник

показанной на схеме. Экстракт метанола с низа колонны 9 подогревается в теплообменнике 10 и в колонне 11 из него отгоняют метанол, возвращаемый на синтез. Вода с низа колонны 11 охлаждается в теплообменнике 10 за счет холодного экстракта колонны 9 и подается в верхнюю часть последней на экстракцию метанола.

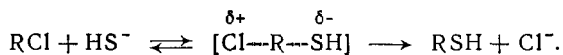
Синтез ведут при некотором избытке метанола по отношению к изобутену, чтобы получить фракцию C_4 , содержащую бутаны и n -бутены с минимальной примесью изобутена.

С-Алкилирование

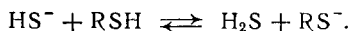
С-Алкилирование хлорпроизводными. Хлорпроизводные при взаимодействии с гидросульфидом натрия $NaSH$ образуют меркаптаны:



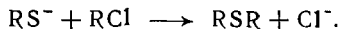
Реакция необратима и очень сходна с щелочным гидролизом хлорпроизводных, но с тем отличием, что ион HS^- , будучи более слабым основанием, является активным нуклеофильным агентом, не вызывающим побочных реакций дегидрохлорирования. По механизму она принадлежит к реакциям бимолекулярного нуклеофильного замещения:



Образующиеся меркаптаны обладают, как известно, кислотными свойствами, хотя и более слабыми, чем сероводород. Вследствие этого они вступают с гидросульфидом в обменную реакцию:

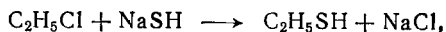


Ион RS^- , реагируя с хлорпроизводными, дает диалкилсульфид, являющийся главным из побочных продуктов (аналогично образованию простых эфиров при щелочном гидролизе хлорпроизводных):



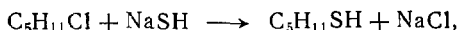
Для снижения побочного образования диалкилсульфида необходимо подавать избыток гидросульфида натрия по отношению к хлорпроизводному (на практике избыток гидросульфида берут почти двукратным). С целью гомогенизации реакционной массы проводят процесс в среде метанола или этанола, либо в водно-спиртовых растворах, в которых растворимы оба реагента. Температура реакции $60-160^\circ C$, что требует иногда повышения давления с целью поддержания реакционной массы в жидком состоянии. Процесс проводится периодическим способом в автоклаве с мешалкой. В отдельных случаях его осуществляют с водным раствором $NaSH$ в гетерофазной среде.

Этилмеркаптан, получаемый из этилхлорида



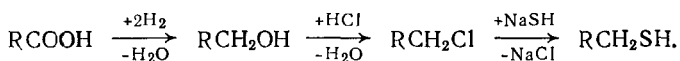
используют для синтеза одного из известных инсектицидов — меркаптофоса.

Этилмеркаптан и пентилмеркаптан, получаемый из хлорпентанов

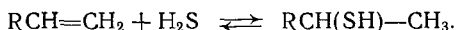


применяют в качестве одорантов бытового газа.

Высшие первичные меркаптаны ($C_{10} - C_{15}$) интересны как промежуточные продукты при синтезе неионогенных моющих веществ на основе этиленоксида, применяют также в качестве регуляторов полимеризации в производстве синтетических каучуков. Их получают исходя из первичных спиртов, вырабатываемых гидрированием соответствующих карбоновых кислот или другими методами. Спирт превращают в хлорпроизводное и затем в меркаптан:



Синтез меркаптанов из олефинов и сероводорода. Реакция олефинов с сероводородом сходна с процессом прямой гидратации олефинов и также является обратимой:

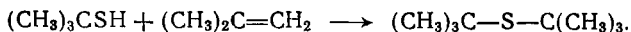


Однако ее равновесие в большей степени смещено вправо, а сероводород обладает значительно более высокой реакционной способностью по сравнению с водой, что позволяет широко варьировать условия синтеза меркаптанов.

Имеются два метода осуществления этого процесса — каталитический и радикально-цепной. При первом используют различные катализаторы кислотного типа (протонные кислоты, алюмосиликат, оксид алюминия и др.). Например, с оксидом алюминия на силикагеле процесс проводят при $100 - 150^\circ C$ и ≈ 7 МПа в жидкой фазе. При этом параметры зависят от реакционной способности олефинов, которая изменяется в обычном порядке: изоолефины $>$ *n*-олефины $>$ этилен. Присоединение протекает по правилу Марковникова, в связи с чем из изоолефинов получают *трет*-алкилмеркаптаны:



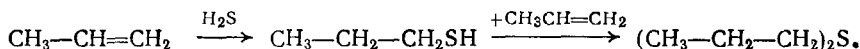
Меркаптаны в свою очередь способны присоединяться по двойной связи олефина, за счет чего возникает система последовательно-параллельных реакций (сравн. с образованием простых эфиров при гидратации олефинов; глава 3), приводящая к сульфидам:



Образование сульфидов нежелательно, поэтому синтез меркаптанов проводят в избытке сероводорода по отношению к олефину (мольное отношение 1,5 : 1,0). Таким путем получают *трет*-алкилмеркаптаны из изобутена или низкомолекулярных

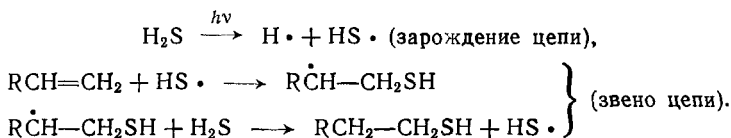
полимеров пропилена или изобутена (тетрамер пропилена, триизобутен и др.). Наибольшее практическое значение имеет *изододecilмеркаптан* $C_{12}H_{25}SH$, применяемый как регулятор низкотемпературной полимеризации при синтезе каучука.

Радикально-цепное присоединение сероводорода к олефинам протекает в жидкой фазе при обычной или пониженной температуре и облучении ультрафиолетовым светом. При этом H_2S присоединяется не по правилу Марковникова, что типично для свободно-радикальных реакций. Так, из пропилена образуются *n*-пропилмеркаптан и ди-*n*-пропилсульфид:



Выход продуктов составляет $\approx 90\%$ при времени реакции 5 мин.

Предполагается, что механизм радикально-цепного присоединения сероводорода к олефинам следующий:



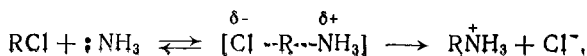
Реакция используется для получения некоторых меркаптанов.

N-Алкилирование

Для алкилирования аммиака или аминов по атому азота в качестве алкилирующих агентов чаще всего применяют хлорпроизводные и спирты. В отличие от многих реакций алкилирования, использование для этой цели олефинов ведет лишь к незначительному образованию аминов, а главными продуктами являются нитрилы.

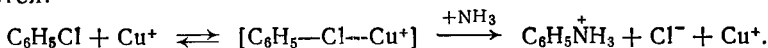
Синтез аминов из хлорпроизводных. Реакции хлорпроизводных с аммиаком и аминами в газообразном состоянии (без учета взаимодействия хлорида водорода с этими реагентами) протекают с очень незначительным тепловым эффектом (см. табл. 7), причем термодинамические расчеты указывают на их обратимость. В действительности благодаря образованию соли $RCI + NH_3 \rightarrow RNH_2 \cdot HCl$ реакция в жидкой фазе становится практически необратимой, и ее тепловой эффект составляет $-\Delta H_{298}^\circ = 84-105$ кДж/моль.

Алифатические хлорпроизводные реагируют с аммиаком и аминами в отсутствие катализаторов, причем скорость реакции обычно описывается уравнением второго порядка: $r = k[RCI][NH_3]$. По механизму она принадлежит к типичным процессам нуклеофильного замещения, протекающим путем синхронного разрыва прежней связи и образования новой:



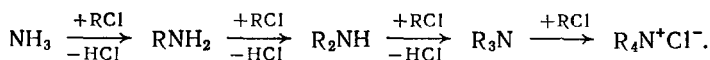
Реакционная способность аммиака и аминов изменяется в следующем ряду: $\text{Alk}_2\text{NH} \approx \text{AlkNH}_2 > \text{NH}_3 > \text{ArNH}_2$. По некоторым данным, первичные алифатические амины реагируют с хлорпроизводными примерно в 10 раз быстрее аммиака, а последний — вдвое быстрее анилина, но это соотношение зависит от температуры и строения хлорпроизводного.

Реакционная способность хлорпроизводных при взаимодействии с аммиаком или аминами изменяется в обычном порядке ($\text{ArCH}_2\text{Cl} > \text{AlkCl} > \text{ArCl}$). Вследствие этого для успешного осуществления реакции с хлорбензолом при умеренной температуре потребовалось применение катализаторов. Лучшими из них оказались соли одновалентной меди Cu_2Cl_2 в виде аммиачных комплексов. Их влияние объясняют образованием комплексных соединений с хлорбензолом, в которых связь $\text{C}-\text{Cl}$ значительно ослабевает и ее разрыв под действием аммиака облегчается:

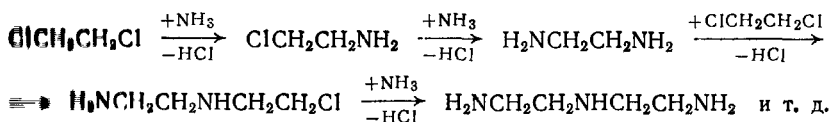


Взаимодействие хлорпроизводных с аммиаком и аминами обычно осуществляется в водных растворах, имеющих щелочную реакцию, поэтому побочно происходит гидролиз хлорпроизводных с образованием спиртов или фенолов. Для уменьшения доли параллельной реакции гидролиза и, следовательно, для повышения выхода аминов необходимо работать с более концентрированными водными растворами аммиака (25—30 %), однако даже в этом случае получается около 5 % гидроксисоединений.

Очень важным при N-алкилировании аммиака и аминов хлорпроизводными является последовательно-параллельный тип процесса, обусловленный тем, что образовавшийся вначале амин в свою очередь способен реагировать с хлорпроизводным. В результате последовательно получают первичный, вторичный и третичный амины, а последний при дальнейшей обработке хлорпроизводным дает соль четырехзамещенного аммония:



В случае дихлорпроизводных (например, 1,2-дихлорэтана) происходит замещение обоих атомов хлора, что ведет к постепенному удлинению цепи за счет бифункциональности исходных реагентов:



Как и для других необратимых последовательно-параллельных реакций, состав продуктов зависит от соотношения исходных реагентов. При этом имеется существенная разница между

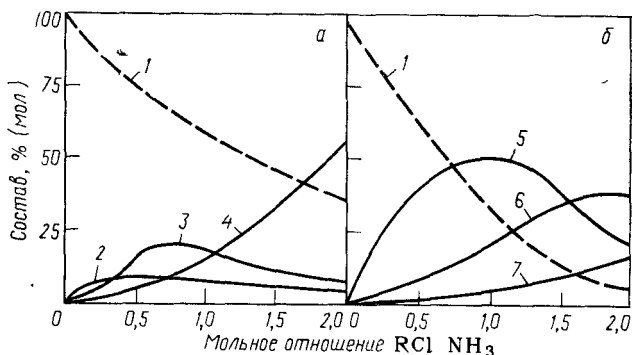
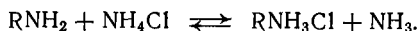


Рис 78 Зависимость состава реакционной массы от соотношения исходных реагентов при алкилировании аммиака алифатическим хлорпроизводным (а) и хлорбензолом (б):

1— NH_3 , 2— AlkNH_2 ; 3— Alk_2NH ; 4— Alk_3N , 5— ArNH_2 ; 6— Ar_2NH ; 7— Ar_3N

реакциями аммиака с алифатическими и ароматическими хлорпроизводными. Для первых начальная стадия протекает значительно медленнее остальных, так как алифатический амин имеет большую реакционную способность, чем аммиак, и это очень невыгодно для получения первичного амина. Он содержится в реакционной массе в малом количестве (рис. 78, а), причем для его преимущественного образования (без значительных примесей вторичного и третичного амина) требуется большой избыток аммиака. При промышленном синтезе первичных аминов молярное отношение аммиака к хлорпроизводному поддерживают в пределах от 10:1 до 30:1. При реакции аммиака с ароматическими хлорпроизводными первая стадия протекает быстрее второй, что гораздо более благоприятно для образования первичного амина. Последний содержится в реакционной массе в значительном количестве (рис. 78, б), и для его получения с небольшой примесью вторичного амина достаточен сравнительно небольшой избыток аммиака. Так, при производстве анилина из хлорбензола молярное отношение аммиака к хлорбензолу составляет всего 5:1.

Система последовательно-параллельных реакций при синтезе аминов из хлорпроизводных имеет одну необычную особенность. Образующийся хлорид водорода связывается с аммиаком и аминами в соли, не способные к взаимодействию с хлорпроизводными. Очевидно, что распределение HCl зависит от основности аммиака и аминов, причем устанавливается следующее равновесие:

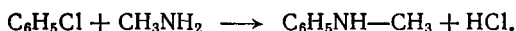


Высокая основность алифатических аминов обуславливает смещение равновесия вправо, но избыток аммиака препятствует этому. В результате значительная часть амина все же переходит в нереакционно-способное состояние и не участвует в об-

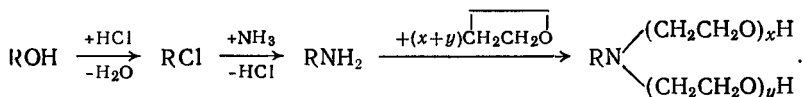
разовании остальных продуктов. Это повышает выход первичного амина, причем добавка хлорида аммония к реакционной массе еще более увеличивает эффект. Такое же влияние оказывает диоксид углерода, связывающий амины в виде карбонатов. При проведении синтеза в присутствии хлорида или карбоната аммония хороший выход первичного амина достигается уже при 2—4-кратном избытке аммиака по отношению к хлорпроизводному. Очевидно, что при синтезе ароматических аминов — менее слабых оснований, чем аммиак, эти же факторы будут действовать в обратном направлении.

Получаемые продукты. При получении аминов из хлорпроизводных безвозвратно теряется хлор и образуются отходы солей. Тем не менее этот процесс применяют для синтеза тех аминов, которые нельзя получить другими путями.

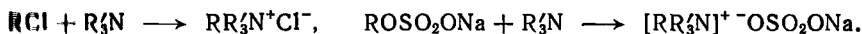
Так, из 1,2-дихлорэтана и аммиака производят *этилендиамин* $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, применяемый как ингибитор коррозии и для получения этилендиаминтетрауксусной кислоты. Многие другие амины также являются ингибиторами коррозии. Синтез анилина из хлорбензола и аммиака оказался экономически невыгодным, но получение этим путем монометиланилина имеет определенный интерес, так как не сопровождается образованием побочных веществ, неизбежно образующихся при алкилировании анилина:



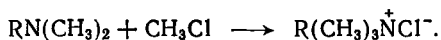
Высшие первичные амины, получаемые из первичных спиртов через промежуточную стадию хлорпроизводных, используют в производстве неионогенных поверхностно-активных веществ:



Катионоактивные вещества (в которых поверхностно-активными свойствами обладает катион) обычно являются солями четырехзамещенного аммония. Один из путей их синтеза состоит во взаимодействии третичных аминов (триметил-, триэтил-, дипиридин- и др.) и высших алкилхлоридов или алкилсерных кислот:

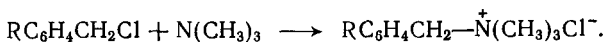
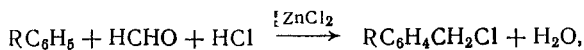


Такая же реакция происходит между третичным амином с одной длинной алкильной группой и метил- или этилхлоридом:



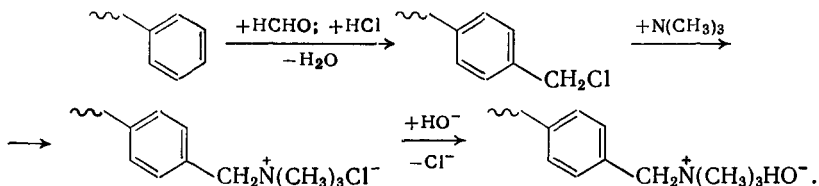
Иододецилбензол или подобные алкилбензолы, в том числе полученные из α -олефинов, превращают в катионоактивные вещества путем хлорметилирования и последующего взаимодействия

с триметил- или триэтиламинол:



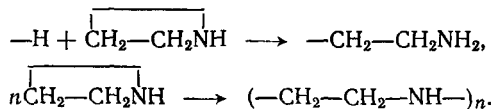
Катионоактивные вещества являются ингибиторами коррозии и обладают бактерицидными, фунгицидными и консервирующими свойствами, но сами по себе не оказывают моющего действия. Их применяют в пищевой и медицинской промышленности обычно в виде смесей с другими моющими веществами и добавками солей.

Алкилированием по атому азота получают также один из видов ионообменных смол — *анионообменные смолы*, содержащие катион четырехзамещенного аммония. Для этого, например, структурированный сополимер стирола с бутадиеном-1,3 или дивинилбензолом хлорметилируют и затем обрабатывают третичным амином:

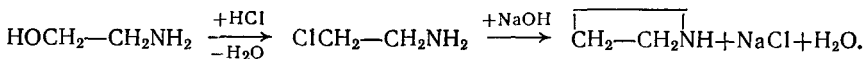


Анионообменные смолы применяют для извлечения ценных металлов, находящихся в виде комплексных анионов, для очистки растворов и в качестве катализаторов — оснований.

Новым интересным продуктом органического синтеза является *этиленимин* (очень токсичная жидкость; т. кип. 56°C). Благодаря наличию реакционно-способного трехчленного цикла этиленимин взаимодействует с разнообразными веществами, содержащими подвижные атомы водорода (аминотетилирование) и полимеризуется с образованием полиэтилениминов:

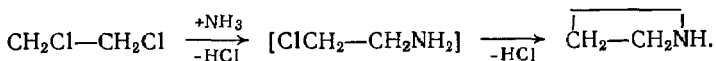


Этиленимин получают из моноэтаноламина путем внутримолекулярного N-алкилирования с замыканием трехчленного цикла. По одному из методов моноэтаноламин вначале при 160°C превращают в β-хлорэтиламин, который обрабатывают затем при 90—95°C водной щелочью для связывания выделяющегося HCl:



Этиленимин отгоняют из реакционной массы по мере образования.

Замыкание этиленминного цикла происходит в одну стадию при действии аммиака на 1,2-дихлорэтан в присутствии оксида кальция, связывающего хлорид водорода:



Этот метод является наиболее простым и нашел применение в промышленности. Практическое значение получили и гомологи этиленмина, синтезируемые аналогичными методами.

Технология процесса. Реакцию хлорпроизводных с аммиаком и аминами можно осуществить как в жидкой фазе, применяя водные растворы аммиака, так и в газовой — с безводным аммиаком. В подавляющем большинстве случаев используется жидкофазный процесс.

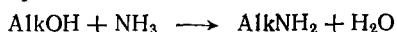
Температура, необходимая для достижения достаточной скорости процесса, сильно зависит от реакционной способности хлорпроизводного. Обычно она составляет 50—150°C для алифатических хлорпроизводных и 200—210°C для хлорбензола. Чтобы сохранить реакционную массу в жидком состоянии, требуется повышенное давление, которое еще более увеличивается за счет высокого давления паров аммиака над его водными концентрированными растворами при этих температурах. Для разных процессов давление изменяется в пределах 0,5—6,0 МПа. Большинство хлорпроизводных не растворяются в водных растворах аммиака, и реакция протекает в гетерофазной среде. В связи с этим для интенсификации процесса большое значение имеет эмульгирование реакционной массы путем перемешивания или турбулизации жидкости. Для той же цели рекомендуют применение поверхностно-активных веществ или гомогенизация смеси за счет использования водно-спиртовых растворов аммиака.

Периодические процессы синтеза аминов из хлорпроизводных проводят в автоклавах с мешалкой и рубашкой для подогрева реакционной массы паром (или высокотемпературными теплоносителями) и охлаждения водой. Непрерывные процессы осуществляют в трубчатых реакторах с трубами малого диаметра, что позволяет уменьшить толщину стенок и турбулизировать режим движения жидкости. Одним из вариантов является проведение реакции в системе из подогревателя и адиабатического реактора: в первом аппарате реакционная масса нагревается до нужной температуры и одновременно эмульгируется. Ввиду выделения HCl материал для реактора нужно выбирать кислотостойким или защищать его от коррозии. Однако для синтезов некоторых алифатических аминов можно применять обычную сталь благодаря ингибированию аминами кислотной коррозии.

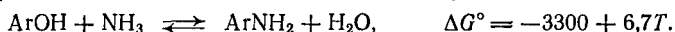
По окончании реакции прежде всего снижают давление. При этом избыточный аммиак испаряется и направляется в систему регенерации. Реакционную жидкость охлаждают и нейтрализуют

водной щелочью (при получении аминов, мало растворимых в воде, лучше вначале разделить слои и затем проводить нейтрализацию). Дальнейшая переработка нейтрализованной массы после отгонки избыточного аммиака зависит от физических свойств амина и чаще всего осуществляется путем экстракции (или перегонки с водяным паром) и ректификации

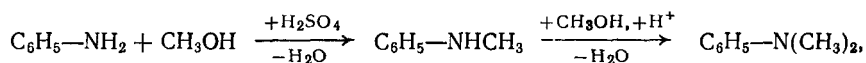
Синтез аминов из спиртов. Взаимодействие спиртов с аммиаком и аминами по реакции



является экзотермическим (см. табл. 7) и практически необратимым процессом. Так, для реакции метанола с аммиаком изменение энергии Гиббса выражается уравнением $\Delta G^\circ = -5600 + +0,9T$, дающим высокое значение константы равновесия при всех допустимых температурах. В отличие от этого, взаимодействие фенолов с аммиаком и аминами обратимо:

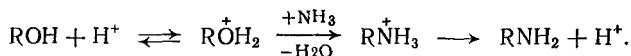


В подавляющем большинстве случаев спирты реагируют с аммиаком и аминами только в присутствии катализаторов. Для получения метиланилинов из анилина и метанола используется серная кислота

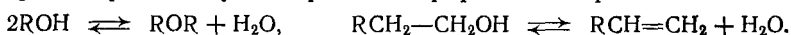


но при реакции с высшими спиртами образуется слишком много побочных продуктов — простых эфиров и олефинов.

Наибольшее значение в промышленной практике получили гетерогенные катализаторы кислотного типа, в присутствии которых процесс проводится в газовой фазе при 350—450°C. Чаще всего применяют оксид алюминия, алюмосиликаты, фосфаты алюминия, фосфат аммония. Действие гетерогенных катализаторов состоит в активировании С—О-связи в спирте за счет хемосорбции на их кислотных центрах:



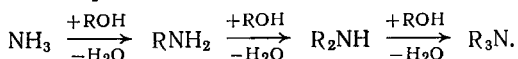
Как известно, эти же катализаторы вызывают дегидратацию спиртов, приводящую к простым эфирам и олефинам:



Простой эфир также способен алкилировать аммиак и амины, но образование олефина является нежелательным побочным процессом. Его можно в значительной степени подавить, применяя избыток аммиака; при этом ускоряется основная реакция алкилирования и снижается скорость дегидратации. Таким путем удастся успешно синтезировать амины даже из высших первичных спиртов, еще более склонных к дегидратации.

Реакция аммиака со спиртами, как и взаимодействие его с хлорпроизводными, является последовательно-параллельным

процессом, сопровождающимся замещением одного за другим всех атомов водорода при азоте и образованием смеси первичных, вторичных и третичных аминов:



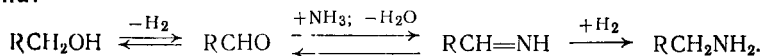
II в этом случае соотношение констант скоростей последовательных стадий реакции неблагоприятно для получения первичного амина, так как аммиак является более слабым основанием и нуклеофильным реагентом. Оказалось, однако, что те же катализаторы кислотного типа вызывают межмолекулярную миграцию алкильных групп, аналогичную ранее встречавшейся реакции пераalkилирования ароматических соединений под влиянием AlCl_3 . Например, метиламин диспропорционируется в смесь, содержащую $\approx 33\%$ NH_3 , 31% CH_3NH_2 , 32% $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ и 4% $(\text{CH}_3)_3\text{N}$; триметиламин дает с аммиаком тоже все четыре продукта. Таким образом, происходят обратимые реакции переalkилирования аминов



сильно влияющие на состав продуктов алкилирования. При этом равновесные соотношения значительно более чем кинетические, выгодны для получения первичного амина.

Хотя в практических условиях равновесие полностью не достигается, можно все же применять сравнительно небольшой избыток аммиака, что уменьшает затраты на его регенерацию. Более того, если целевым продуктом процесса является, например, вторичный амин, то, возвращая на реакцию первичный и третичный амины, можно вообще исключить их образование, направив процесс только в желаемую сторону. При этом в реакционной массе устанавливаются стационарные концентрации побочных продуктов, соответствующие условиям равенства скоростей их образования и расходования.

Для осуществления реакции между аммиаком и спиртами можно применять и дегидрирующие катализаторы (медь, никель, кобальт, нанесенные, например, на оксид алюминия). В этом случае механизм реакции совершенно иной — вначале происходит дегидрирование спирта в альдегид, а затем конденсация альдегида с аммиаком и гидрирование образующегося имина:



Технология процесса. Алкилирование аммиака спиртами в значительных масштабах применяют для синтеза низших алифатических аминов.

Метиламин CH_3NH_2 (т. конд. $-6,8^\circ\text{C}$), диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (т. конд. $7,4^\circ\text{C}$) и триметиламин $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (т. конд. $3,5^\circ\text{C}$) при обычных условиях являются газообразными веществами. Этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (т. кип. $16,5^\circ\text{C}$), диэтиламин

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (т. кип. $55,9^\circ\text{C}$) и *триэтиламин* $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (т. кип. $89,5^\circ\text{C}$) представляют собой жидкости. Все эти соединения в любых отношениях смешиваются с водой, образуют с воздухом взрывоопасные смеси и являются, как и большинство других аминов, весьма токсичными веществами. Метил- и этиламины производят в промышленности из спиртов и аммиака. Они применяются в качестве топлива для жидкостных ракетных двигателей и как промежуточные продукты органического синтеза (получение других аминов, диметилгидразина, анионообменных смол и анионоактивных веществ, пестицидов типа симазина, а также карбаматов и дитиокарбаматов).

Этим же путем из соответствующих спиртов можно получать *пропил-, бутиламины* и некоторые высшие гомологи.

Синтез аминов проводят в газовой фазе при $380\text{--}450^\circ\text{C}$ и $2\text{--}5$ МПа. Давление требуется для повышения производительности установки, уменьшения габаритов аппаратуры и подавления побочной дегидратации спирта. Катализатором служит активный оксид алюминия или алюмосиликат, иногда с добавками промоторов. В этом оформлении реакция является типичным гетерогенно-каталитическим процессом, а ее небольшой тепловой эффект позволяет использовать адиабатические реакторы со сплошным слоем стационарного катализатора. Мольное отношение аммиака и спирта (метанол или этанол) составляет $\approx 4:1$, причем первичные, вторичные и третичные амины можно получать в любом соотношении, возвращая на реакцию ту или иную часть каждого амина (чаще всего триметиламина). Осуществляется и рециркуляция избыточного аммиака, превращенного спирта и простого эфира.

Технологическая схема производства метиламинов представлена на рис. 79. Свежие метанол, аммиак и рециркулят смешивают при давлении $2\text{--}5$ МПа в смесителе 1 и подают в теплообменник 2, где они испаряются и подогреваются горячими реакционными газами. В реакторе 3 протекают описанные выше реакции и образуются амины при почти полной конверсии метанола. Горячие газы отдают свое тепло исходной смеси в теплообменнике 2 и направляются на дальнейшую переработку.

Получаемые продукты разделяют многоступенчатой ректификацией; на каждой стадии создают давление, обеспечивающее получение флегмы путем охлаждения водой. В первую очередь в колонне 4 отгоняют наиболее летучий аммиак, который идет на рециркуляцию. Кубовая жидкость поступает в колонну 5 экстрактивной дистилляции с водой (в присутствии воды относительная летучесть триметиламина становится наиболее высокой по сравнению с другими метиламинами). Отгоняющийся при этом триметиламин (ТМА) можно частично отбирать в виде товарного продукта, но основное его количество направляют на рециркуляцию. У двух остальных аминов температуры кипения различаются больше ($-6,8$ и $7,4^\circ\text{C}$), и их можно разделить обычной ректификацией в колоннах 6 (монометиламин, ММА)

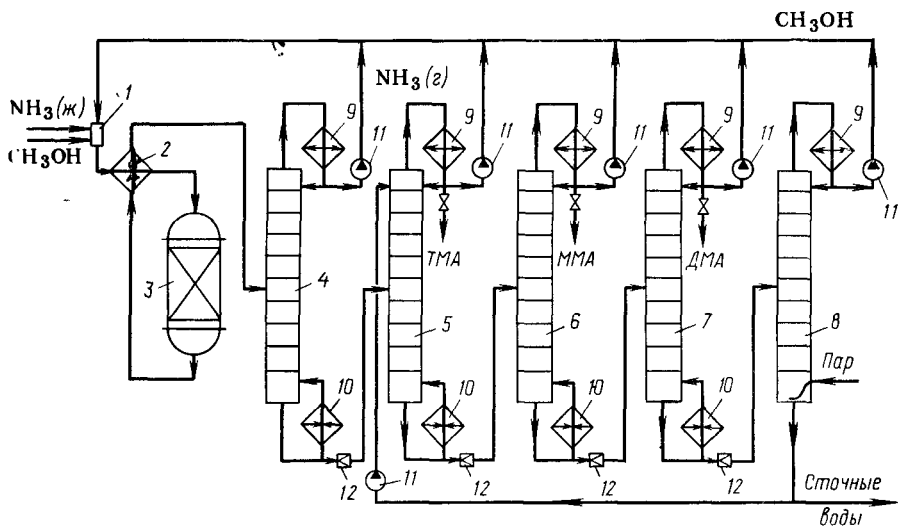


Рис. 79. Технологическая схема получения метиламинов:

1 — смеситель; 2 — теплообменник; 3 — реактор; 4—8 — ректификационные колонны; 9 — дефлегматоры; 10 — кипятильники; 11 — насосы; 12 — дроссельные клапаны

и 7 (диметиламин, ДМА). Каждый из них с верха колонны можно отбирать как товарный продукт или же частично (либо полностью) направлять на рециркуляцию.

В заключение в колонне 8 от сточных вод отгоняется непреращенный метанол, возвращаемый на реакцию. Суммарный выход аминов с учетом всех потерь достигает 95 %.

При синтезе этиламинов стадию подготовки исходной смеси и реакционный узел выполняют аналогично изображенному на рис. 79. Разделение аминов облегчается большей разницей в температурах кипения (16,5, 55,9 и 89,5°C) и достигается обычной ректификацией с последовательной отгонкой аммиака, моно-, ди- и триэтиламина. В этом случае побочным продуктом является этилен, который выводят из системы при конденсации смеси еще до отгонки аммиака.

ПРОЦЕССЫ β -ОКСИАЛКИЛИРОВАНИЯ И ДРУГИЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ α -ОКСИДОВ

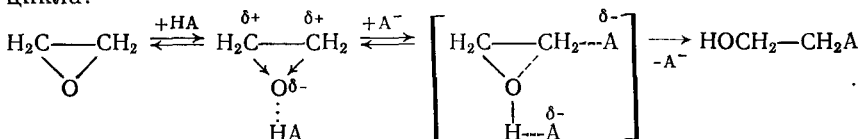
α -Оксиды приобретают все большее значение для производства многих ценных продуктов, особенно гликолей, глицерина, этаноламинов, неионогенных поверхностно-активных веществ, высокомолекулярных соединений и т. д.

Химия и теоретические основы процессов

Важнейшая группа реакций α -оксидов заключается в присоединении веществ, имеющих достаточно подвижные атомы водорода (H_2O , ROH , $ArOH$, H_2S , HCN , $RCOOH$). Эти реакции

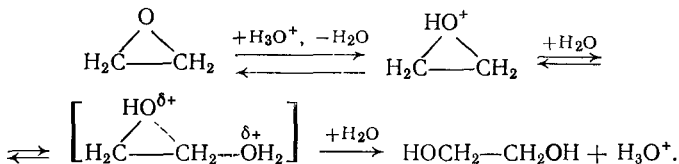
могут протекать без катализаторов, при кислотном и основном (нуклеофильном) катализе. В последнем случае катализатором является основание, сопряженное кислоте-реагенту (т. е. HO^- , RO^- , ArO^- , HS^- , $-\text{CN}$, RCOO^-).

Механизм реакции включает предварительное активирование α -оксида по его кислородному атому, что облегчает последующую атаку атома углерода нуклеофилом, идущую с раскрытием цикла:



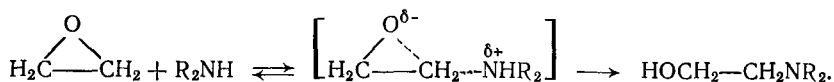
По такому же механизму протекает и некаталитическая реакция, с тем отличием, что нуклеофилом является сама молекула реагента. Так как она имеет меньшую активность, чем соответствующее сопряженное основание, некаталитическая реакция протекает значительно медленнее (достаточная ее скорость достигается при $180\text{--}220^\circ\text{C}$, в отличие от $100\text{--}150^\circ\text{C}$ при нуклеофильном катализе).

Кислотный катализ тех же реакций протонными кислотами эффективен только в сильно полярных средах (вода, низшие спирты) и имеет такой механизм:



В малополярной среде протонные кислоты быстро присоединяются к α -оксидам и становятся неактивными. В этих условиях очень эффективен катализ апротонными кислотами (BF_3 , SnCl_4), а иногда некоторыми гетерогенными контактами кислотного типа (например, оксид алюминия, обработанный HF). Его механизм аналогичен представленному выше, причем реакции кислотного катализа протекают в температурном интервале от $20\text{--}40$ до $100\text{--}150^\circ\text{C}$.

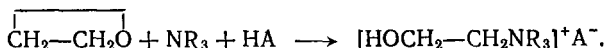
При взаимодействии с веществами, которые сами являются достаточно сильными нуклеофилами (NH_3 и амины), раскрытие цикла может происходить и без помощи электрофила:



Однако при наличии в смеси воды или другого вещества с подвижными атомами водорода они прежним способом активируют

оксидный цикл, и реакция существенно ускоряется, протекая с достаточной скоростью при 40—100 °С.

Ряд реакций α -оксидов эффективно катализируется третичными аминами, что объясняется образованием соединений четырехзамещенного аммония:



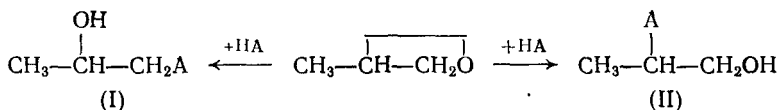
Ввиду большого размера катиона и лучшей растворимости такие соединения в малополярных средах оказываются более активными катализаторами, чем соединения щелочных металлов.

В соответствии с изложенным, скорость большинства реакций α -оксидов пропорциональна концентрациям α -оксида, протонодонорного агента (H_3O^+ , HA и др.) и нуклеофила (A^- , HA , R_2NH и др.). Однако в активировании цикла принимает участие и образующийся продукт, также обладающий кислотными свойствами:

$$r = \{k_1 [\text{AH}] + k_2 [\text{ACH}_2-\text{CH}_2\text{OH}]\} \overline{[\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}]} [\text{Nu}].$$

Вследствие этого нередко обнаруживается автокатализ, особенно заметный при реакциях с меркаптанами и аминами.

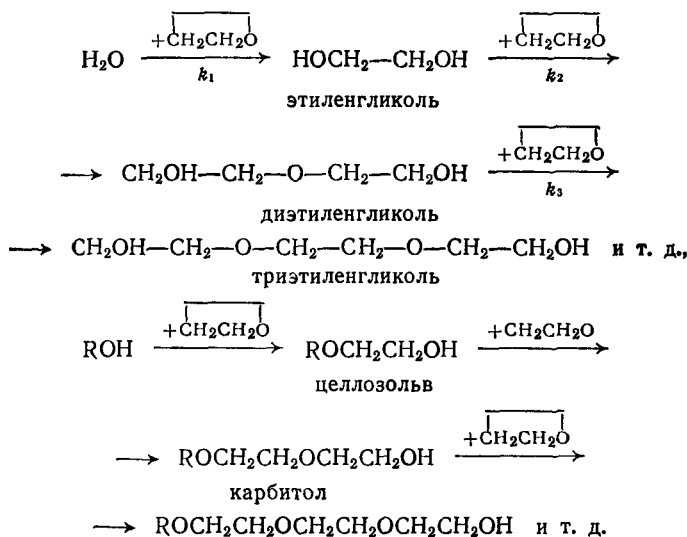
В случае несимметричных α -оксидов присоединение может протекать в двух направлениях (I и II):



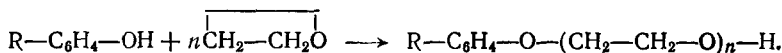
При электронодонорных заместителях и слабом кислотном активировании оксидного цикла (нуклеофильный катализ и некаталитическая реакция с водой, спиртами и т. п.) реакционная способность замещенных оксидов снижается и образуется 95—99 % продукта «нормального» замещения (I). При реакции с более кислыми веществами и особенно при кислотном катализе реакционная способность изменяется в обратном направлении и образуется значительное количество «аномального» изомера (II), что в еще большей мере относится к α -оксидам, имеющим электроноакцепторные заместители.

Закономерности последовательного оксиэтилирования. В большинстве рассмотренных выше реакций получаемые продукты содержат группировки, способные к дальнейшему присоединению α -оксидов. В результате происходят последовательно-параллельные реакции с образованием продуктов все более высокой

степени оксиэтилирования:



Эти процессы иногда нежелательны (например, при производстве этиленгликоля или этилцеллозольва), но в других случаях их, наоборот, используют для получения диэтиленгликоля, карбитолов и неионогенных поверхностно-активных веществ с длинной цепочкой оксиэтильных групп.



При дальнейшем развитии последовательно-параллельных процессов образуются полимеры α -оксидов высокой молекулярной массы.

Взаимодействие α -оксидов с аммиаком, аминами, амидами и сероводородом также сопровождается последовательным присоединением молекул α -оксида, но в первую очередь за счет замещения атомов водорода, связанных с азотом или серой:

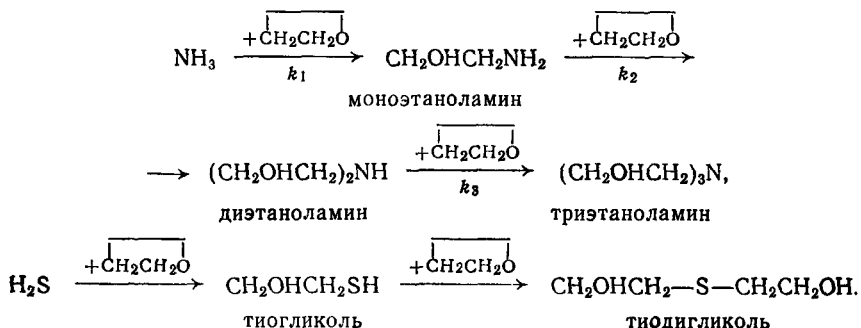
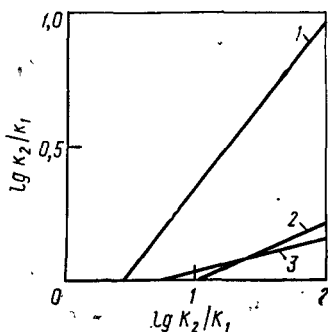
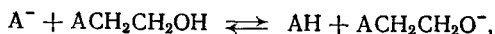


Рис. 80. Логарифмическая зависимость от отношения констант скоростей последовательного оксиэтилирования спиртов от отношения кислотностей β-оксизамененного продукта и спирта:

1 — нуклеофильный катализ; 2 — некаталитическая реакция; 3 — кислотный катализ



Состав образующихся продуктов и селективность процесса по целевому продукту зависят от отношения констант скорости последовательных стадий реакции и от соотношения реагентов. Первый из этих факторов определяется в свою очередь свойствами исходных веществ и продуктов, а также выбранным типом реакций α-оксидов. При нуклеофильном катализе основание вступает в протолитический обмен с продуктами реакции



причем состояние равновесия зависит от концентраций компонентов смеси и их кислотности. По этой причине относительно большая доля катализатора находится в форме основания, сопряженного более кислотному из находящихся в смеси веществ, что способствует повышенному образованию продукта его присоединения к α-оксиду. При этом дифференциальная селективность по первому промежуточному продукту описывается уравнением

$$\varphi_B = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[ACH_2-CH_2O^-]}{[A^-]} = 1 - \frac{G_2}{G_1} \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^\alpha \cdot \frac{[ACH_2-CH_2OH]}{[AH]},$$

где K_2/K_1 — отношение кислотностей первого продукта и исходного реагента, G и α — постоянные уравнения Бренстеда.

Оказалось, что при некаталитической реакции и кислотном катализе справедливо такое же уравнение, но величина α для разных типов реакций разная: 0,65 при нуклеофильном катализе, 0,22 при некаталитической реакции и 0,13 при кислотном катализе (рис. 80).

Основываясь на этом, можно предвидеть результаты и выбрать оптимальный для данного процесса тип реакций α-оксидов. Так, при целевом синтезе первых продуктов присоединения к реагентам, обладающим значительной кислотностью (кислоты, фенолы), когда $K_1 \gg K_2$, выгоден нуклеофильный катализ, позволяющий существенно повысить селективность. При $K_1 \approx K_2$ тип реакции мало влияет на селективность, но и здесь предпочитают использовать нуклеофильный катализ (реакции с гликолями и оксиэтилированными веществами). В противоположном случае взаимодействия с реагентами, обладающими меньшей кислотностью, чем первый продукт присоединения (реакции с водой, первичными и особенно вторичными спиртами),

нуклеофильный катализ дает низкую селективность, причем очевидно, что при $K_2 > K_1$ лучшие результаты могут быть получены при некаталитической реакции и особенно при кислотном катализе. Эти выводы не относятся к реакциям с аммиаком и аминами, относительная реакционная способность которых изменяется в обычном порядке ($\text{NH}_3 \ll \text{RNH}_2 \approx \text{R}_2\text{NH}$).

Рассмотренные закономерности определяют зависимость состава реакционной массы от мольного соотношения этиленоксида и исходного реагента и интегральную селективность процесса.

При реакциях α -оксидов с водой, одноатомными спиртами и аммиаком первая стадия присоединения всегда протекает значительно медленнее второй, но последующие имеют примерно такую же скорость, как вторая. Например, в приведенной выше системе реакций этиленоксида с водой отношение констант k_2/k_1 составляет 7:1, т. е. значительно больше единицы. Как известно, при таких последовательно-параллельных процессах образование первого промежуточного продукта невелико и максимум его смещен в сторону низких мольных соотношений этиленоксида и реагента. График изменения состава продуктов при таких реакциях в зависимости от соотношения реагентов показан на рис. 81, а.

Иные закономерности наблюдаются при взаимодействии α -оксидов с веществами, обладающими более сильными кислотными свойствами (карбоновыми кислотами, фенолами, синильной кислотой, меркаптанами), в условиях основного катализа, который обычно применяют для этих реакций. Здесь первая стадия присоединения четко отделена от последующих, первый промежуточный продукт удается получить с выходом, близким к 100 %, и только после исчерпания исходного вещества образуются последующие продукты присоединения α -оксидов (рис. 81, б).

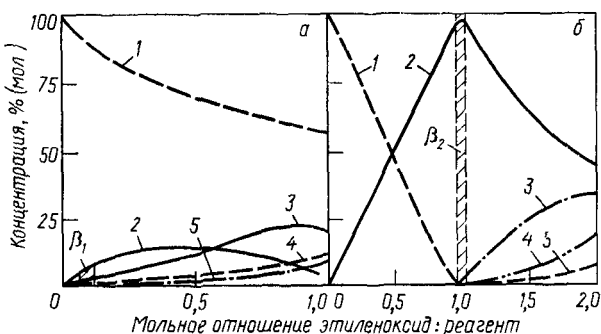


Рис. 81. Зависимость состава продукта оксиэтилирования от соотношения реагентов для реакции с водой или спиртом (а) и реакции с фенолом или карбоновой кислотой (б)

1 — реагент, 2 — монозамещенные, 3 — дизамещенные, 4 — тризамещенные, 5 — тетразамещенные

Для достижения высокого выхода целевого продукта в каждом случае нужно выбирать оптимальное соотношение исходных реагентов с учетом экономических затрат на отгонку и рециркуляцию избыточного реагента. Так, при производстве этилен- и пропиленгликолей или целлозольвов (т. е. при введении одной оксиэтильной группы) реакция всегда проводится при недостатке этиленоксида (мольное отношение от 1:7 до 1:15 и более; величина β_1 на рис. 81, а).

Для получения монооксиэтилированных производных карбоновых кислот, фенолов, меркаптанов и других веществ с кислотными свойствами мольное отношение исходных реагентов может быть близким к единице (величина β_2 на рис. 81, б), причем уже небольшой избыток непревращенного кислотного реагента обеспечивает образование монооксиэтильного производного с выходом, близким к 100 %. В отличие от этого, при синтезе полиоксиэтилированных соединений (полигликоли, неионогенные моющие вещества) необходим избыток α -оксида, соответствующий желаемой длине цепи.

Технология синтезов из α -оксидов

Из этих процессов главное практическое значение имеют синтезы из этиленоксида и в меньшей степени из пропиленоксида. Напомним, что они являются летучими жидкостями (т. кип. соответственно 10,6 и 33,9 °C), обладают заметной токсичностью и дают с воздухом взрывоопасные смеси. О другом практически важном эпоксиде — эпихлоргидрине и получении из него глицерина говорилось раньше (см. главу 3).

Продукты, получаемые из α -оксидов

Гликоли и их простые эфиры. Наибольшее количество α -оксидов расходуется на получение гликолей и их простых эфиров.

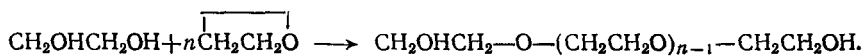
Этиленгликоль $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ — довольно вязкая бесцветная жидкость (т. кип. 197 °C), полностью смешивающаяся с водой. В больших количествах расходуется в производстве антифризов — смесей с водой, не замерзающих при низких температурах и используемых для охлаждения двигателей в зимних условиях. Этиленгликоль применяют также в синтезе полимерных материалов — полиэтилентерефталата (лавсан), ненасыщенных полиэфиров, полиуретанов, алкидных полимеров и т. д. Из него получают этиленгликольдинитрат (для производства взрывчатых веществ и порохов), а также моно- и диацетаты этиленгликоля, являющиеся хорошими растворителями.

Практически наиболее важный метод промышленного синтеза этиленгликоля состоит в гидратации этиленоксида, обычно проводимой без катализаторов при 170—200 °C и 15-кратном избытке воды. Имеются данные об осуществлении этого синтеза в более мягких условиях при катализе фосфорной кислотой.

Диэтиленгликоль $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{—O—CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ представляет собой бесцветную, смешивающуюся с водой жидкость (т. кип. 245°C). Как и этиленгликоль, его применяют для синтеза полиэфиров. Сложные эфиры диэтиленгликоля с монокарбоновыми кислотами $\text{C}_7\text{—C}_{10}$ служат пластификаторами и смазочными маслами. Значительные количества диэтиленгликоля расходуются на производство взрывчатого вещества — диэтиленгликольдинитрата. Диэтиленгликоль широко используют в нефтеперерабатывающей промышленности для осушки газов и экстракции ароматических углеводородов.

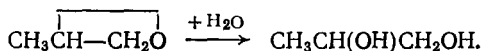
Диэтиленгликоль — второй продукт оксиэтилирования воды, и его получают при меньшем мольном избытке воды (от 4 : 1 до 5 : 1), возвращая промежуточный этиленгликоль на реакцию.

Побочными продуктами в производстве этилен- и диэтиленгликолей являются *триэтиленгликоль* и *полигликоли*. Это — густые, смешивающиеся с водой жидкости. Триэтиленгликоль применяют для синтеза некоторых полиэфиров. Три- и полиэтиленгликоли в виде их сложных эфиров с карбоновыми кислотами $\text{C}_6\text{—C}_{10}$ используют как пластификаторы и смазочные масла. Полигликоли получают оксиэтилированием этиленгликоля в присутствии щелочи при $100\text{—}130^\circ\text{C}$:



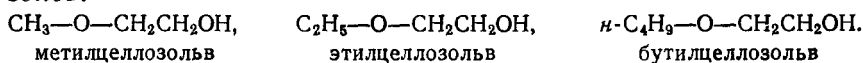
Полигликоли, имеющие молекулярную массу менее 600, являются вязкими жидкостями, а более высокомолекулярные соединения (с молекулярной массой 4000—6000) — твердыми воскоподобными веществами («карбовакс») с низкой температурой размягчения ($40\text{—}60^\circ\text{C}$). Полигликоли имеют значение в качестве смазок, высокотемпературных теплоносителей, пеногасителей, мягчителей.

Пропиленгликоль $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ может во многих областях заменять этиленгликоль. Его получают гидратацией пропиленоксида аналогично гидратации этиленоксида:



Образующиеся побочно ди- и полипропиленгликоли можно использовать для приготовления полиэфиров, пластификаторов и смазочных масел.

Целлозольвы — простые моноэфиры этиленгликоля общей формулы $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Они получили свое название благодаря хорошим растворяющим свойствам по отношению к эфирам целлюлозы. В качестве растворителей чаще всего используют *этилцеллозольв*, реже — *метилцеллозольв* и *бутилцеллозольв*:

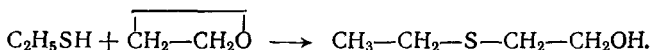
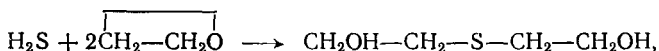


Бутилцеллозольв и высшие целлозольвы в виде их сложных эфиров с дикарбоновыми кислотами применяют в качестве пла-

стификаторов. Все целлозольвы получают взаимодействием этиленоксида с соответствующими спиртами при температуре $\approx 200^\circ\text{C}$ и мольном отношении спирта к α -оксиду от 7:1 до 8:1.

Побочными продуктами являются карбитолы — простые моноэфиры диэтиленгликоля. Их применяют как растворители, а также для синтеза пластификаторов.

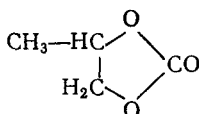
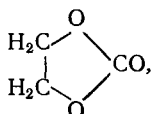
Тиогликоли образуются взаимодействием этиленоксида с сероводородом и меркаптанами при повышенной температуре; реакция протекает даже в отсутствие катализатора. При стехиометрических соотношениях сероводород дает *тиодигликоль*, а меркаптаны — тиоэфиры, например, β -гидроксидиэтилсульфид:



Последний служит промежуточным продуктом в производстве пестицида меркаптофоса.

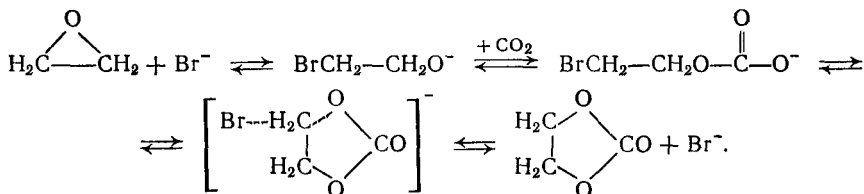
Синтез тиогликолей часто осуществляют в среде продуктов реакции, барботируя через них этиленоксид и сероводород или меркаптан. Для интенсификации процесса добавляют щелочь в качестве катализатора, но при этом, во избежание побочной реакции присоединения α -оксида по ОН-группам, необходим избыток соединения серы.

Сложные эфиры гликолей. Из них *этиленкарбонат* и *пропиленкарбонат*



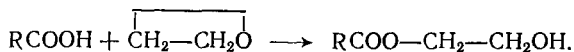
в последнее время приобрели важное практическое значение в качестве растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью, а также как промежуточные продукты органического синтеза.

Прежний метод их синтеза состоял во взаимодействии гликолей с фосгеном. Более дешевый и перспективный путь получения алкиленкарбонатов открыт сравнительно недавно. Оказалось, что α -оксиды реагируют с диоксидом углерода с расширением цикла и образованием циклических карбонатов 1,2-гликолей. Реакция катализируется бромидом, имеет нулевой порядок по CO_2 и, по-видимому, протекает по такому механизму



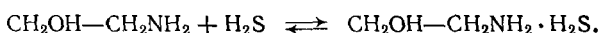
Реакция протекает под давлением при $\approx 150^\circ\text{C}$ в среде соответствующего алкиленкарбоната и, в отличие от других превращений α -оксидов, является обратимой.

Другие сложные эфиры гликолей обычно получают рассмотренной ранее этерификацией гликолей карбоновыми кислотами. Однако для получения моноэфиров интересен прямой синтез из этиленоксида и карбоновой кислоты:



Этим путем предлагается получать моноакрилат и монометакрилат этиленгликоля, являющиеся ценными мономерами, а также монотерефталат этиленгликоля, который можно непосредственно превращать в полимер поликонденсацией. Наиболее эффективные катализаторы реакций α -оксидов с карбоновыми кислотами — третичные амины, функционирующие в виде солей четырехзамещенного аммония.

Этаноламины. *Моноэтаноламин* $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (т. кип. $172,2^\circ\text{C}$), *диэтаноламин* $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (т. кип. 268°C) и *триэтаноламин* $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (т. кип. 360°C) являются вязкими жидкостями, смешивающимися с водой и обладающими сильными основными свойствами. Главное их применение — очистка газов от кислотных примесей (H_2S , CO_2). Для этой цели используют смеси этаноламинов с добавкой воды, снижающей их вязкость. При низкой температуре они образуют с кислотными примесями соли, которые при нагревании разлагаются с регенерацией этаноламинов:



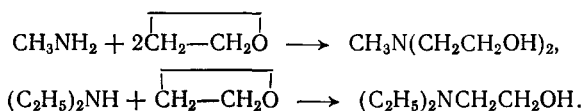
Соли этаноламинов $\text{RCOO}^-\text{NH}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ и этаноламиды высших карбоновых кислот $\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ обладают поверхностно-активными и пенообразующими свойствами и могут использоваться как компоненты моющих и смачивающих средств. Из этаноламинов синтезируют также морфолин, этиленимин и некоторые взрывчатые вещества.

Получают этаноламины реакцией этиленоксида с аммиаком. Процесс проводят с водным раствором NH_3 при $40-60^\circ\text{C}$, что связано с необходимостью отгонки больших количеств воды при выделении этаноламинов. Ввиду основных свойств аммиака и этаноламинов, а также из-за побочного образования гидроксида четырехзамещенного аммония, катализирующих гидратацию α -оксида, побочно образуется этиленгликоль. Для увеличения селективности в реакционную смесь добавляли CO_2 , нейтрализующий OH -ионы.

По более новой технологии этаноламины получают из аммиака и этиленоксида только с небольшой добавкой воды, катализирующей начальную стадию реакции и снимающей индукционный период. При $100-130^\circ\text{C}$ требуется давление $7-10$ МПа, чтобы сохранить реакционную смесь в жидком состоя-

нии. При мольном отношении аммиака к оксиду, равном 15 : 1, получается смесь из 80 % моно-, 16 % ди- и 4 % триэтанол-амина, причем побочного образования гликоля не наблюдается. Способ отличается высокой эффективностью и заметным снижением затрат на отгонку и рециркуляцию воды.

Значительный практический интерес представляют также алкил- и арилэтанолламины, получаемые реакцией этиленоксида с аминами, например с метиламином, диметиламином, диэтил-амином и анилином:

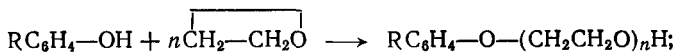


Для сокращения индукционного периода добавляют к аминам немного воды или продукта реакции (алкил- или арилэтанол-амина). В этих условиях процесс протекает очень легко — при комнатной температуре для алифатических аминов и при 100—120°C для ароматических.

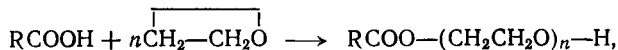
Образующиеся алкил- и арилэтанолламины являются промежуточными продуктами в синтезе некоторых инсектицидов, эмульгаторов, лекарственных препаратов, вспомогательных веществ для текстильной промышленности.

Неионогенные поверхностно-активные вещества. Производство неионогенных веществ началось с 30-х годов и в настоящее время достигло значительных размеров. В качестве исходного вещества, составляющего гидрофобную часть молекулы, можно использовать разнообразные соединения, способные реагировать с этиленоксидом и содержащие достаточно длинные цепи углеродных атомов (высшие спирты, карбоновые кислоты, алкилфенолы). В зависимости от этого неионогенные поверхностно-активные вещества классифицируют на следующие основные группы:

1) полиоксиэтилированные алкилфенолы (изооктил-, нонил-, додецилфенолы), называемые ОП, с цифрой, отвечающей числу введенных этиленоксидных групп (ОП-7, ОП-10):

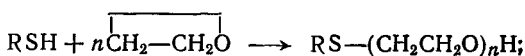
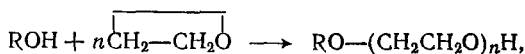


2) продукты полиоксиэтилирования высших карбоновых кислот (стеариновой, олеиновой или смесей высших жирных кислот, получаемых окислением парафина):

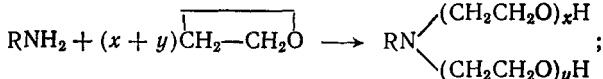
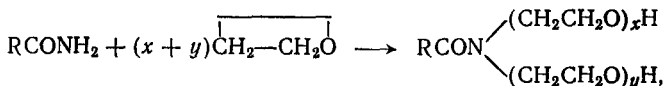


3) продукты полиоксиэтилирования высших спиртов (олеилового, стеаринового, спиртов оксосинтеза или гидрирования высших жирных кислот, полученных окислением парафина) и

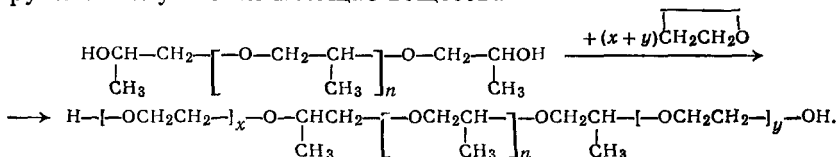
соответствующих меркаптанов:



4) продукты полиоксиэтилирования амидов высших кислот, сульфамидов и аминов:



5) полимерные неионогенные моющие вещества, где гидрофобной группировкой служат полипропиленгликоли, которые при молекулярной массе от 800 до нескольких тысяч в результате наличия метильных групп обладают достаточным гидрофобным действием. При их оксиэтилировании по концевым ОН-группам получают моющие вещества



Все эти продукты являются вязкими жидкостями, пастами или воскообразными веществами, растворимыми в воде. Их физические и технические свойства можно изменять в широких пределах, выбирая гидрофобную часть молекулы и число этиленоксидных групп в гидрофильной цепочке. По химическому составу они неоднородны: при постепенном росте этой цепи образуется смесь продуктов с различным числом этиленоксидных групп. Так как в этой последовательно-параллельной реакции скорости отдельных стадий довольно близки друг к другу, то содержание соединений разной степени оксиэтилирования примерно соответствует функции распределения Пуассона. Типичная кривая распределения неионогенных моющих веществ по числу этиленоксидных групп изображена на рис. 82. Обычно моющие вещества характеризуют средним числом таких звеньев (например, ОП-7, ОП-10, стеарокс-6), которое приблизительно соответствует максимуму на кривой распределения. Следует отметить, что кривая распределения зависит

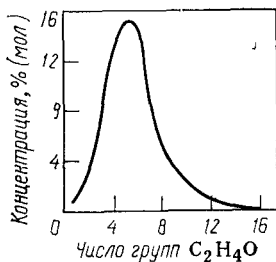


Рис. 82 Кривая распределения оксиэтилированных неионогенных поверхностно-активных веществ по числу оксиэтильных групп

от способа получения продукта: при синтезе в непрерывно действующем аппарате полного смешения кривая будет более пологой, чем при синтезе в реакторе периодического действия, и может вообще не иметь максимума.

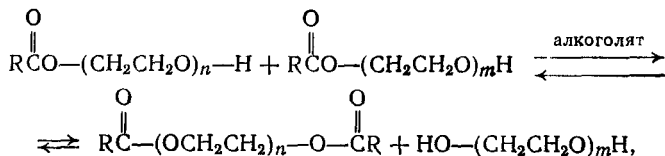
Пенообразующая способность неионогенных моющих веществ, как правило, меньше, чем у ионогенных (например, у алкиларенсульфонатов), и зависит от природы гидрофобной части и длины оксиэтилированной цепочки. Так, для оксиэтилированных изононилфенолов максимум пенообразующей способности наблюдается при введении 15—20 этиленоксидных групп, причем удлинение или введение второй алкильной группы в фенол уменьшает пенообразующую способность. К такому же результату приводит удлинение гидрофобной части молекулы и для других неионогенных веществ.

Моющая способность неионогенных поверхностно-активных веществ является высокой даже без добавок фосфатов или карбоксиметилцеллюлозы. Они сохраняют моющие свойства в жесткой воде и отличаются от ионогенных веществ способностью препятствовать обратному оседанию загрязнений на ткань и совместимостью с большинством красителей и прочих реагентов, используемых в текстильной промышленности. Благодаря этому неионогенные вещества находят все расширяющееся применение для стирки различных тканей (чаще в виде смесей с ионогенными веществами), мойки и обработки шерсти, в качестве компонентов косметических препаратов, в кожевенной промышленности.

Все неионогенные моющие вещества на основе этиленоксида получают при 150—250°C в присутствии оснований в качестве катализаторов (около 0,3 % NaOH или метилата натрия) при атмосферном или повышенном давлении (до 2 МПа). Сходство условий синтеза обусловлено тем, что основная стадия наращивания этиленоксидной цепочки всегда одна и та же: последовательное присоединение этиленоксида к спиртовым группам первичного оксиэтилированного продукта. Однако стадия присоединения первой молекулы этиленоксида к карбоновым кислотам, алкилфенолам и меркаптанам (и двух молекул этиленоксида к аминам и амидам) специфична для каждого типа исходного вещества и отличается от последующих стадий оксиэтилирования. Этот начальный этап имеет другую скорость (обычно более низкую) и отделен от последующих в соответствии с ранее рассмотренными соображениями и кривыми на рис. 81, б.

При получении неионогенных веществ из высших карбоновых кислот необходимо учитывать одну существенную особенность. Сложные эфиры склонны, как известно, к реакциям алкоголиза и переэтерификации, особенно при катализе алкоголятом, образующимся из щелочи. В результате этого продукты реакции представляют собой равновесную смесь полигликолей и их

моно- и диэфиров



в то время как при синтезе других неионогенных ПАВ (кроме полимерных) образование полигликолей незначительно.

Производство неионогенных ПАВ имеет очень большие масштабы, например в США их получают ежегодно более 500 тыс. т, что составляет $\approx 25\%$ общего объема выпуска синтетических ПАВ.

Технология процесса. Все производства на основе этилен- и пропиленоксида по технологическим признакам можно классифицировать на три типа.

1. Реакции, осуществляемые при большом избытке второго реагента (т. е. при недостатке α -оксида), — производство этилен- и пропиленгликолей, диэтиленгликоля, целлозольвов. Теплота реакции воспринимается избыточным реагентом, за счет чего температура реакционной массы повышается всего на $40\text{--}50^\circ\text{C}$. Это дает возможность осуществлять процесс в адиабатических и полностью гомогенных условиях, т. е. с заранее приготовленным раствором α -оксида в воде или спирте. Для поддержания реакционной массы в жидком состоянии при $150\text{--}200^\circ\text{C}$ необходимо давление ≈ 2 МПа.

Для таких процессов используют непрерывно действующие реакционные колонны, не имеющие поверхностей теплообмена (рис. 83, а). Исходная смесь, предварительно подогретая паром, подается сверху и поступает в низ колонны по центральной трубе, в которой она подогревается реакционной массой. Про-

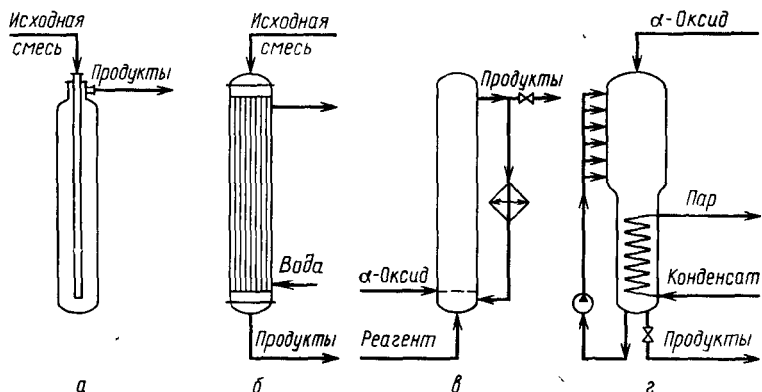


Рис. 83. Реакционные узлы для процессов оксисалкилирования

а — адиабатический реактор, б — кожухотрубный реактор, в — реактор с циркулирующей жидкостью через выносной холодильник, г — периодический аппарат с разбрызгиванием жидкости (для синтеза неионогенных ПАВ)

дукты реакции выводят сверху. Время контакта при получении гликолей и целлозольвов в отсутствие катализаторов составляет 20—30 мин, что обуславливает наличие в аппаратах значительного продольного перемешивания, снижающего селективность.

Для непрерывного осуществления указанных реакций, но в более интенсифицированном режиме (синтез гликолей при катализе фосфорной кислотой, получение этаноламинов под давлением), наиболее подходят кожухотрубные реакторы (рис. 83, б). В них обратное перемешивание незначительно, и процесс протекает с более высокой селективностью.

2. Реакции, в которых мольное отношение α -оксида к другому реагенту поддерживают от 1:(4—5) до (2—3):1, — синтез оксиэтилированных аминов, тиогликолей и тиоэфиров, алкиленкарбонатов и др. В этих случаях выделение тепла велико, и в отсутствие охлаждения неизбежен перегрев реакционной массы. Наиболее типичными реакторами для таких процессов являются кожухотрубный аппарат с достаточно узкими трубками (рис. 83, б), или колонна с выносным охлаждением (рис. 83, в). Первый из них должен работать под давлением, обеспечивающим нахождение смеси в жидком состоянии. Во втором происходит интенсивная циркуляция: этот аппарат применим только для тех реакций, в которых последовательные превращения не играют существенной роли (получение алкиленкарбонатов, тиоспиртов и тиоэфиров). Здесь средой часто является продукт реакции, в который под тем или иным давлением барботируют газообразные реагенты (например, этиленоксид и CO_2 или H_2S). В зависимости от температуры реакции выделяющееся тепло отводят водой или кипящим конденсатом; в последнем случае генерируется технологический пар.

3. Реакции, в которых мольное отношение этиленоксида к второму реагенту превышает 3:1 (синтез полигликолей и неионогенных ПАВ). В этом случае тепловой эффект настолько велик, что проблема теплоотвода приобретает первостепенное значение, особенно ввиду ограничений в допустимых температурах, вызываемых ухудшением качества продукта. Долгое время такие процессы проводили поэтому периодическим способом, барботируя α -оксид через жидкую реакционную массу, например в периодическом реакторе (рис. 83, в) или в реакторе с мешалкой и внутренним охлаждением. Ввиду загустевания массы при последовательном введении в молекулу алкиленоксидных групп эффективность барботирования слаба, скорость реакции невелика и длительность процесса составляет 8—15 ч.

В новом варианте периодического процесса (рис. 83, г) используют способ диспергирования жидкой реакционной массы в атмосфере газообразного α -оксида, что существенно увеличивает поверхность контакта фаз и позволяет завершить реакцию за 1,5—3 ч. Жидкость в кубе, охлаждаемую подходящим теплоносителем (с генерированием технологического пара), непрерывно прокачивают через специальные форсунки и впрыскивают

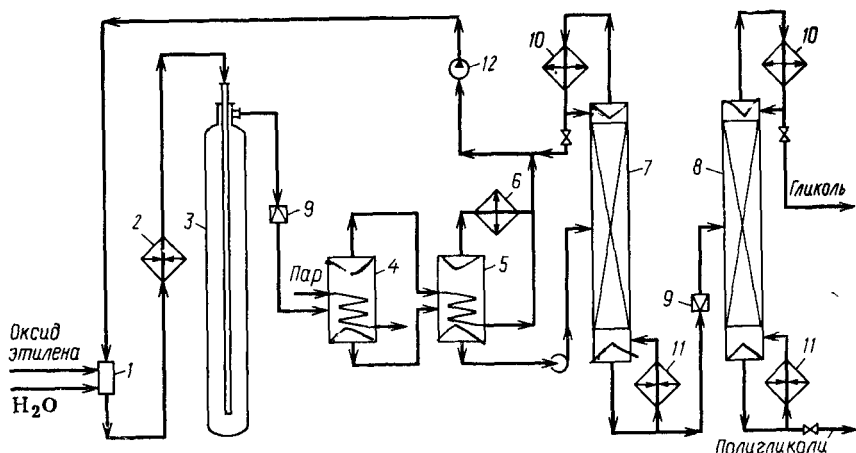


Рис. 84. Технологическая схема синтеза этиленгликоля:

1 — смеситель; 2 — паровой подогреватель; 3 — реактор; 4, 5 — выпарные аппараты, 6 — флегматы; 7, 8 — ректификационные колонны; 9 — редукционные клапаны; 10 — дефлегматоры; 11 — кипятильники; 12 — насос

в газовое пространство реактора, куда вводят α -оксид, причем капли вновь оседают в жидкую фазу. Непрерывный метод проведения таких процессов находится в стадии разработки.

Схема производства гликолей. В качестве примера рассмотрим технологическую схему получения этиленгликоля (рис. 84), которая применима и для синтеза пропиленгликоля. Процесс проводят без катализаторов при 160—200°C под давлением, обеспечивающим сохранение смеси в жидком состоянии. Исходную шихту готовят из свежего и оборотного водного конденсата и этиленоксида, причем концентрация оксида составляет 12—14 %, что соответствует примерно 15-кратному мольному избытку воды по отношению к α -оксиду.

Этиленоксид, свежий и оборотный конденсат подают под давлением в смеситель 1 и затем в паровой подогреватель 2. Там шихта нагревается до 130—150°C и поступает в реактор 3 рассмотренного ранее адиабатического типа. Смесь проходит вначале по центральной трубе аппарата и дополнительно подогревается горячей реакционной массой, находящейся в объеме реактора, где и образуются продукты. Кроме этиленгликоля, ди- и триэтиленгликоля, побочно получают ацетальдегид (за счет изомеризации этиленоксида) и продукты его уплотнения. По выходе из реактора жидкость, нагретую до 200°C, дросселируют до атмосферного давления, причем часть воды испаряется, а жидкость охлаждается до 105—110°C.

Смесь поступает в аппарат 4, являющийся первой ступенью многокорпусной выпарной установки; следующие ступени ее работают при все более глубоком вакууме (вплоть до 133 Па) и обогреваются за счет сокового пара с предыдущей стадии [на

схеме показана, кроме первой (в ап. 4), только последняя ступень выпаривания в ап. 5]. Выходящую из аппарата 5 кубовую жидкость для отделения остатков воды подвергают ректификации в вакуумной колонне 7, причем все водные конденсаты объединяют и возвращают на приготовление исходной шихты и вводят на реакцию. Смесь гликолей из колонны 7 поступает в вакуумную колонну 8, где отгоняется достаточно чистый этиленгликоль, а в кубе остается смесь ди- и триэтиленгликоля. Эти продукты также представляют большую ценность, и их разделяют на дополнительной вакуум-ректификационной установке.

При синтезе целлозольвов осуществляют рециркуляцию спирта, взятого в избытке. Поскольку различие в летучести спирта и целлозольва не столь велико, при разделении смесей применяют не выпаривание, а ректификацию. При синтезе этаноламинов рециркулируют аммиак и воду, а этаноламины разделяют вакуум-ректификацией.

Во всех случаях большая рециркуляция избыточного реагента ведет к значительным затратам энергии. Когда последние продукты оксиэтилирования представляют самостоятельную ценность, целесообразно не получать их на специальных установках, а осуществлять совместный синтез этилен- и диэтиленгликоля, целлозольва и карбитола, моно- и диэтанол-амина при пониженном избытке второго реагента.

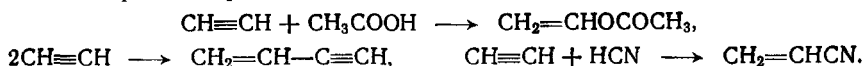
При синтезе полигликолей и неионогенных ПАВ обработка реакционной массы состоит лишь в отдувке этиленоксида и нейтрализации щелочного катализатора органической кислотой.

ВИНИЛИРОВАНИЕ

Винилирование, т. е. введение винильной группы в различные соединения, может достигаться косвенными и прямыми методами. Последний состоит в прямом взаимодействии веществ с ацетиленом, которое можно разделить на две группы: 1) винилирование, катализируемое солями переходных металлов (прежде всего, Zn и Cu), и 2) винилирование, катализируемое щелочами.

Винилирование, катализируемое солями переходных металлов

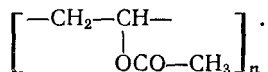
Эта группа процессов винилирования родственна рассмотренным ранее гидратации и гидрохлорированию ацетилена с получением соответственно ацетальдегида и винилхлорида. Таким путем в промышленности производят винилацетат, винилацетилен и акрилонитрил:



Однако, как и при синтезе ацетальдегида и винилхлорида, появились другие, более экономичные пути получения соответствующих

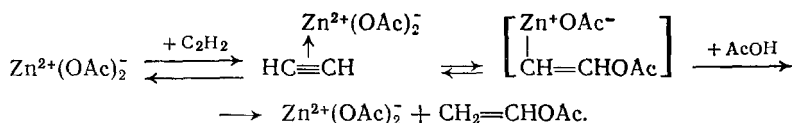
веществ из олефинов вместо дорогостоящего ацетилена, и методы винилирования постепенно теряют свое значение.

Синтез винилацетата. Винилацетат $\text{CH}_2=\text{CHOCOSCH}_3$ представляет собой жидкость (т. кип. 72°C), дающую с воздухом взрывоопасные смеси. Он является одним из важнейших мономеров и дает при полимеризации *поливинилацетат*:



Этот полимер обладает высокими адгезионными свойствами и применяется для изготовления клеев и лаков. Путем гидролиза из поливинилацетата получают *поливиниловый спирт* $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$, используемый в качестве эмульгатора и загустителя водных растворов. Из частично гидролизованного поливинилацетата изготавливают поливинилацетатные пленки и заменители кожи. Широко применяют также сополимеры винилацетата с винилхлоридом и другими мономерами.

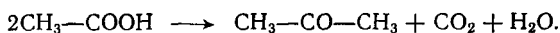
Получение винилацетата методом винилирования состоит во взаимодействии ацетилена с уксусной кислотой. В качестве катализатора используют ацетат цинка, нанесенный на активный уголь. Гетерогенно-каталитическое взаимодействие ацетилена с уксусной кислотой проводят в газовой фазе при $170-220^\circ\text{C}$. Механизм реакции состоит в хемосорбции ацетилена с образованием π -комплекса с ионом цинка, внутрикомплексной атаке активированной молекулы ацетилена ацетат-ионом и заключительном взаимодействии с уксусной кислотой:



Винилацетат способен к дальнейшему присоединению уксусной кислоты с образованием этилидендиацетата, вследствие чего возникает система последовательно-параллельных реакций:



Первая стадия протекает значительно быстрее второй, но все же, чтобы подавить образование этилидендиацетата, необходим избыток ацетилена по отношению к уксусной кислоте. Другими побочными продуктами являются ацетальдегид, образующийся за счет гидролиза ацетилена водой, в небольшом количестве находящейся в реакционной массе, и ацетон, получаемый за счет кетонизации кислоты:



Кроме того, небольшое количество веществ полимеризуется, образуя смолистые соединения. Во избежание чрезмерного развития побочных реакций и для повышения производительности

реактора полезно поддерживать сравнительно невысокую степень конверсии уксусной кислоты ($\approx 60\%$). В этих условиях выход винилацетата достигает 95—98 % по уксусной кислоте и 92—95 % по ацетилену.

При промышленном синтезе винилацетата используют мольное отношение ацетилена к уксусной кислоте от 3,5:1 до 5:1. Катализатор готовят пропиткой активного угля ацетатом цинка с последующей сушкой. Свежий катализатор содержит 30 % ацетата цинка и обладает высокой активностью уже при 170—180 °С. При работе он постепенно дезактивируется из-за отложений полимера и смол, что требует постепенного повышения температуры до 210—220 °С.

Синтез проводят при атмосферном давлении в трубчатом реакторе, охлаждаемом кипящим водным конденсатом; при этом генерируется технологический пар, используемый на других стадиях производства. Предложены и реакторы с псевдоожиженным слоем катализатора.

Упрощенная схема этого процесса представлена на рис. 85. Парогазовую смесь исходных веществ подогревают в теплообменнике 1 горячими реакционными газами и подают в реактор 2. Выходящая из него смесь последовательно охлаждается в теплообменнике 1 и системе водяных и рассольных холодильников 3, где конденсируются все жидкие вещества. Непрореагировавший ацетилен возвращают на приготовление исходной смеси, а жидкость направляют на разделение в систему ректификационных колонн 5, где отгоняются легкая фракция, винилацетат, уксусная кислота (возвращаемая на синтез) и этилидендиацетат. Тяжелый остаток идет на сжигание.

В настоящее время этот метод вытесняется синтезом винилацетата путем окислительного сочетания этилена с уксусной кислотой (глава 6).

Синтез акрилонитрила и винилацетилена. Способ их получения из ацетилена основан на использовании каталитической

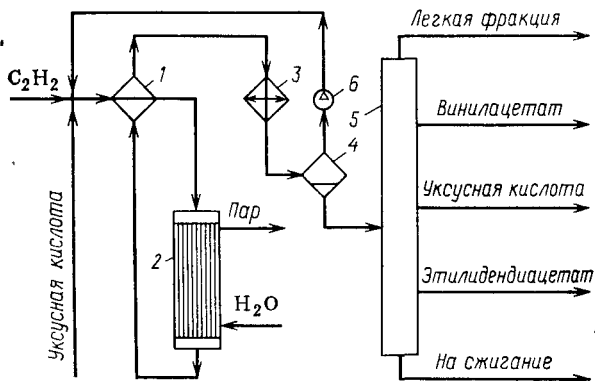
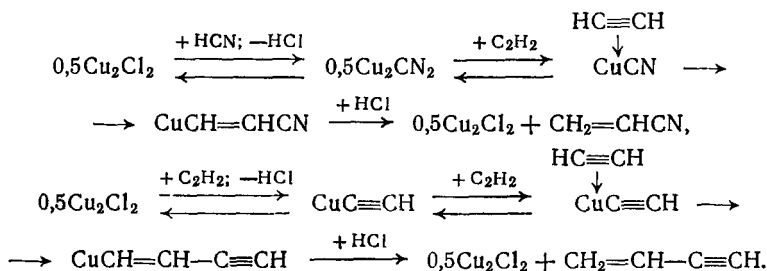


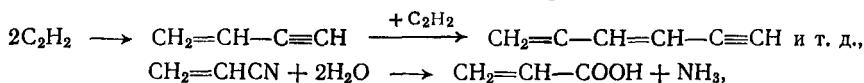
Рис. 85. Схема синтеза винилацетата из ацетилена:

1 — теплообменник; 2 — реактор; 3 — холодильник-конденсатор; 4 — сепаратор; 5 — блок ректификации; 6 — компрессор

системы Ньюленда, являвшейся одним из первых металлокомплексных катализаторов. Она представляет собой концентрированный (35—40 %-й) водный раствор Cu_2Cl_2 и NH_4Cl с добавками NaCl или KCl , подкисленный до pH 1,0—1,5. В этой системе образуются ассоциированные медноаммиачные комплексы, способные к образованию координационных комплексов с ацетиленом и к обмену лигандами. Считается, что синтезы с этим катализатором происходят по механизму внедрения:



Обе реакции сопровождаются последовательными превращениями — образованием тримера и полимеров ацетилена при синтезе винилацетилена и гидролизом акрилонитрила



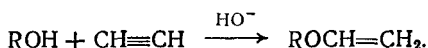
а также образованием других продуктов. Поэтому очень важно удалять из катализаторного раствора целевые вещества избытком барботирующего через раствор ацетилена, который затем возвращают на реакцию. В связи с этим оба процесса проводят в барботажных колоннах, защищенных от коррозии кислотопорными плитками; ацетилен или смесь ацетилена с синильной кислотой барботирует через катализаторный раствор. Тепло реакции отводится за счет нагревания реагентов и испарения продуктов.

Винилацетилен имеет значение для получения хлоропрена — мономера для синтетического каучука, однако теперь этот способ синтеза хлоропрена заменяется другим, основанным на применении более дешевого бутадиена-1,3 (глава 3).

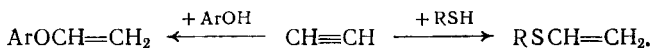
Акрилонитрил является одним из важнейших мономеров, свойства, применение и современный метод получения которого из пропилена описаны в главе 6.

Винилирование, катализируемое щелочами

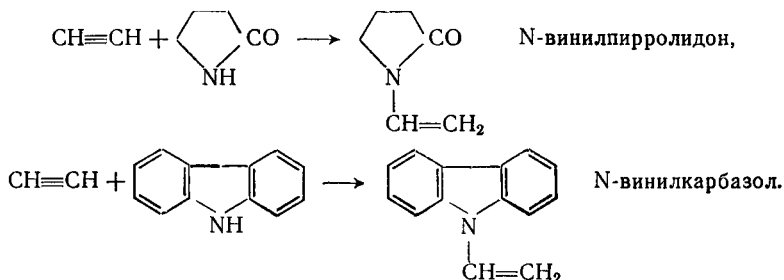
Винилирование спиртов в присутствии щелочей, открытое А. Е. Фаворским, представляет собой очень удобный путь синтеза простых виниловых эфиров



Кроме спиртов к аналогичной реакции в присутствии щелочей способны фенолы и меркаптаны:



Винилирование ацетиленом может протекать и по атому азота в аминах или амидах, обладающих слабокислотными свойствами вследствие сопряжения аминогруппы с соседними ненасыщенными связями или ароматическими системами, как, например, в α -пирролидоне или карбазоле:

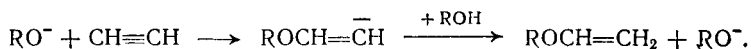


Реакционная способность спиртов при винилировании уменьшается с повышением их кислотности. Поэтому из насыщенных одноатомных спиртов медленнее всех реагирует метанол, для винилирования которого приходится поддерживать температуру 160—170°C (для высших спиртов она снижается до 130—140°C). С фенолом требуются еще более жесткие условия — до 200°C.

В качестве катализаторов реакции ацетилена со спиртами можно использовать алкоголяты, с фенолом — феноляты и т. д., но чаще всего применяют гидроксиды щелочных металлов. Лучшие результаты дает КОН, который образует с органическим реагентом, обладающим кислотными свойствами, металлическое производное



анион которого является сильным основанием. Механизм дальнейшей реакции состоит в нуклеофильном присоединении по ацетиленовой связи; процесс начинается с атаки анионом и завершается протонным обменом, регенерирующим анион:



Скорость процесса зависит от нуклеофильной активности реагентов, чем и объясняется отмеченная выше связь реакционной способности со строением.

Простые виниловые эфиры, получаемые из ацетилена и спиртов, представляют практический интерес главным образом как мономеры для синтеза полимерных веществ. Они полимеризуются по ионному механизму под влиянием минеральных кислот

или галогенидов металлов. Образующиеся полимеры могут быть вязкими жидкостями, твердыми или каучукоподобными веществами, что зависит от природы эфира и молекулярной массы полимера. Они отличаются высокой клеящей способностью и сильной адгезией к различным поверхностям. Это определяет их применение в клеевых композициях, лаковых составах и пр.

Большинство простых виниловых эфиров является бесцветными жидкостями. Отметим *винилэтиловый эфир* (т. кип. 37°C) и *винилизобутиловый эфир* (т. кип. 81°C) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}=\text{CH}_2$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$.

Большой практический интерес представляют N-винилированные соединения азота, получаемые из ацетилена и соответствующего амина или амида в присутствии щелочи. Так, N-*винилпирролидон* при полимеризации дает *поливинилпирролидон*, используемый в медицине как заменитель плазмы крови и в парфюмерной промышленности в качестве диспергирующего агента и загустителя косметических препаратов.

N-*Винилкарбазол* (кристаллическое вещество; т. пл. 67°C) при полимеризации дает *поливинилкарбазол*. Он обладает высокими механическими и диэлектрическими показателями и значительной теплостойкостью. Его применяют как теплоустойчивый диэлектрик (заменитель слюды или асбеста) и изолятор в телевизионных и радиоустановках.

Технология процесса. Все рассмотренные реакции винилирования проводятся только в жидкой фазе при барботировании ацетилена через реакционную массу, содержащую 10—20 % КОН, растворенного в реагенте. Ввиду высокой температуры лишь реакции с высшими спиртами или вообще с высококипящими соединениями можно проводить при давлении, близком к атмосферному. В процессах винилирования низших спиртов для поддержания реакционной массы в жидком состоянии требуется давление от 0,5 до 2,0—2,5 МПа. Повышенное давление ацетилена способствует, кроме того, ускорению реакции, вследствие чего при повышенном давлении иногда проводят винилирование и высококипящих соединений (например, синтез N-винилкарбазола).

Из-за взрывчатых свойств ацетилена в процессах под давлением его разбавляют азотом в таком отношении, чтобы эта смесь оказалась взрывобезопасной. Так, при получении винилизобутилового эфира ($\approx 0,5$ МПа) достаточно разбавить ацетилен 35 % (об.) азота, а при синтезе винилметилового эфира ($\approx 2,5$ МПа) требуется 55 % (об.) азота. Для реакций, идущих под давлением, близком к атмосферному, можно пользоваться концентрированным ацетиленом. Наиболее выгодно разбавлять ацетилен парами самого реагента, если он достаточно летуч при температуре реакции.

Реакционным аппаратом во всех случаях является пустотелая барботажная колонна. Ацетилен (+ азот) вводят в низ ко-

лонны и барботируют через жидкую реакционную массу. Непоглощенный ацетилен выводят сверху и после отделения от унесенных им летучих продуктов возвращают циркуляционным компрессором на реакцию. Тепло отводится большей частью за счет испарения некоторого количества реакционной смеси, пары которой конденсируются в обратном холодильнике, а конденсат возвращается в реактор. Это позволяет упростить конструкцию реактора и поддерживать в нем автотермический режим.

Когда синтезируемый виниловый эфир более летуч, чем исходный реагент (что справедливо для низших спиртов), его непрерывно выводят из реакционного аппарата вместе с остаточным ацетиленом, выделяют конденсацией или абсорбцией и очищают от захваченного спирта ректификацией. При синтезе высококипящих веществ (например, N-винилкарбазола) для отвода тепла предусмотрены специальные теплообменные устройства. Продукт реакции остается в жидкой реакционной массе и выделяется из нее методом, зависящим от свойств компонентов. При производстве N-винилкарбазола применяют углеводородный растворитель — метил- или диметилциклогексан, добавляемый к карбазолу в количестве 100 %. Он растворяет N-винилкарбазол и извлекает его из реакционной массы, предотвращая дальнейшие превращения под действием щелочи и ацетилена. Растворитель затем отгоняют, и после ректификации в вакууме получают достаточно чистый N-винилкарбазол.

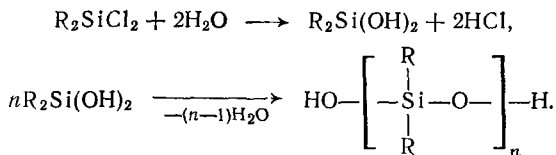
АЛКИЛИРОВАНИЕ ПО АТОМАМ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Алкилирование по атомам кремния, алюминия и других элементов представляет собой главный путь синтеза простейших элемент- и металлоорганических соединений, из которых затем получают различными способами широкий ассортимент их производных. Химия и технология элементоорганических соединений имеют значительные особенности и выделились в отдельные отрасли, поэтому в данной главе рассмотрен синтез только основных продуктов и притом лишь тех, которые по масштабам производства и практическому значению относятся к промышленности основного органического и нефтехимического синтеза.

Синтез кремнийорганических соединений

За последние 30—40 лет химия и технология кремнийорганических соединений развиваются очень быстрыми темпами. Причиной этому послужила практическая значимость многих из них, прежде всего кремнийорганических полимеров, смазочных масел и жидкостей, отличающихся высокой термической стойкостью, обусловленной наличием прочной силоксановой связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. При получении таких веществ обычно используют диалкил- или алкиларилдихлорсиланы R_2SiCl_2 , которые при

действии воды дают силандиолы, конденсирующиеся с образованием линейных полимеров:



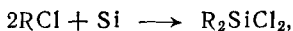
Прямой синтез органохлорсиланов. Долгое время кремнийорганические соединения получали методом магнийорганического синтеза:



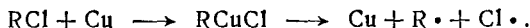
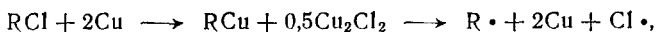
Эти методы не могли найти широкого применения в промышленности, и только после открытия Роховым в 1945 г. прямого синтеза алкилхлорсиланов началось бурное развитие производства кремнийорганических соединений.

Прямой синтез органохлорсиланов основан на реакции хлорпроизводных с металлическим кремнием или лучше с контактной массой, содержащей не только кремний, но и медь. Добавки меди позволяют снизить температуру реакции и избежать развития пиролитических процессов, снижающих выход целевых продуктов. Кроме меди были испытаны добавки других металлов (алюминий, цинк, серебро), но кремнемедный контакт оказался наиболее дешевым и эффективным. Его готовят сплавлением кремния с медью, спеканием их порошков в атмосфере водорода или химическим осаждением меди на кремний. Контакт обычно содержит 80—95 % кремния и 5—20 % меди.

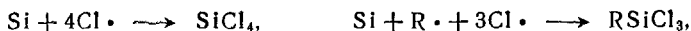
При взаимодействии хлоралканов с металлическим кремнием в присутствии меди при 300—450°C происходит Si-алкилирование с образованием сложной смеси продуктов. Наряду с главным из них — диалкилхлорсиланом



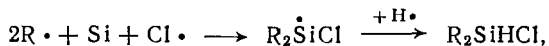
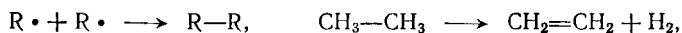
получаются моноалкилтрихлорсиланы $RSiCl_3$, триалкилмонохлорсиланы R_3SiCl , тетрахлорид кремния $SiCl_4$, гидридхлорсиланы ($RSiHCl_2$, R_2SiHCl), а также продукты разложения — водород, метан, этилен, этан и др. Механизм этих реакций является свободно-радикальным. Считается, что первичный акт состоит во взаимодействии алкилхлорида с медью, когда появляются алкилмедь или алкилмедьхлорид, которые затем разлагаются с образованием свободных углеводородных радикалов и атомов хлора:



Свободные атомы и радикалы вступают затем во взаимодействие с атомом кремния, образуя алкилхлорсиланы:



Побочные продукты возникают за счет димеризации свободных радикалов и атомов, а также в результате дегидрирования углеводородов и взаимодействия промежуточных соединений с водородом:



К прямой реакции с кремнемедным контактом способны в основном простейшие хлоралканы (хлорметан и хлорэтан), аллилхлорид и хлорбензол. Высшие хлоралканы подвергаются глубокому разложению, а винилхлорид дает малый выход целевого продукта ввиду своей низкой реакционной способности. В случае хлорметана и хлорэтана реакция протекает при 300—370°C, но для реакции с хлорбензолом требуется повышение температуры до 430—470 и даже до 500—600°C.

Степень конверсии и выход целевого продукта зависят не только от температуры, но и от времени реакции, степени измельчения кремнемедного контакта, добавки к нему промоторов, отсутствия местных перегревов, интенсивности перемешивания, наличия посторонних газов и т. д. Так, при разбавлении реакционной массы азотом (25—50 %) удается лучше регулировать температуру, и выход диметилхлорсилана повышается. При перемешивании контактной массы увеличивается степень конверсии хлорпроизводных и улучшается состав продуктов. Многие из перечисленных факторов оказывают влияние, по-видимому, косвенным образом, облегчая регулирование температуры.

В промышленности нашли применение два способа аппаратного оформления процесса. В первом из них используют горизонтальные вращающиеся реакторы, когда с одной стороны вводят хлорпроизводное, а с другой выводят продукты реакции. Противотоком к реакционным газам перемещается контактная масса, которая в отработанном виде направляется на регенерацию. Отвод тепла реакции можно осуществить, разбавляя хлорпроизводное азотом или используя охлаждающие устройства. Степень конверсии хлорпроизводного в таком реакторе превышает 90 %.

По другому способу аппаратного оформления процесс ведут в реакторе с псевдоожиженным слоем кремнемедного контакта (рис. 86). Аппарат представляет собой колонну, в которую снизу вводится хлорметан. Поток газа поддерживает мелкие частицы контактной массы в псевдоожиженном состоянии, обеспечивающем хорошее перемешивание. Для регулирования температуры в реакционном пространстве по трубам 2 циркулирует вода. В верхней, расширенной части аппарата твердые частицы отделяются от газообразных продуктов реакции. Они

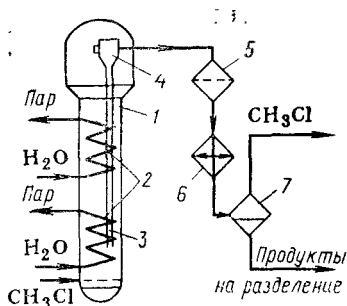


Рис. 86. Реакционный узел для прямого синтеза алкилхлорсиланов:

1 — реактор; 2 — охлаждающие трубы; 3 — труба для стекания частиц кремнемедного контакта; 4 — циклон; 5 — фильтр; 6 — холодильник-конденсатор; 7 — сепаратор

дополнительно очищаются от наиболее мелких частиц в циклоне 4 и фильтре 5, охлаждаются и конденсируются. Полученный конденсат направляется на дальнейшую переработку. В таких реакторах степень конверсии хлоралкана меньше, чем в трубчатых, и достигает только 60 %, поэтому непрореагировавший хлорметан (газ, оставшийся после отделения конденсата) возвращают на реакцию.

Наибольшее значение метод прямого синтеза имеет для получения метилхлорсиланов. Основным целевым продуктом является *диметилдихлорсилан* $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, но выход его составляет только 50—60 %; в качестве побочного продукта получается *метилтрихлорсилан* CH_3SiCl_3 (10—20 %). Диметилдихлорсилан представляет собой бесцветную, дымящую на воздухе жидкость (т. кип. 70°C). Он является основным исходным веществом для синтеза полисилоксанов. Метилтрихлорсилан кипит при 65°C . Остальные побочные продукты также имеют близкие температуры кипения, в связи с чем их приходится разделять многоступенчатой ректификацией.

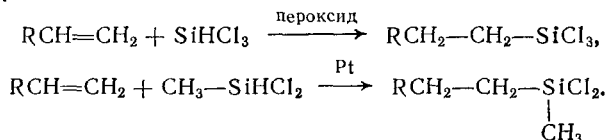
Смесь, образующаяся при реакции хлорэтана с кремнемедным контактом, состоит из 35—40 % $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, 20—30 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$, 10—15 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ и меньшего количества других веществ. Целевой *дихлордиэтилсилан* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ кипит при 129°C . В данном случае разница в давлении паров разных продуктов достаточно велика, и это позволяет успешно разделять их ректификацией.

При взаимодействии обычного кремнемедного контакта с хлорбензолом степень конверсии незначительна, поэтому рекомендовано повышать содержание меди в контакте до 30 %. Продукты реакции состоят главным образом из *фенилтрихлорсилана* $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ и в меньшем количестве из *дифенилдихлорсилана* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$.

Другие реакции алкилирования по атому кремния. Прямой синтез алкилхлорсиланов дает успешные результаты только для немногих веществ (метил-, этил-, аллилхлорсиланы). Поэтому для получения других кремнийорганических соединений оказалась необходимой разработка иных методов синтеза, которые могли бы найти промышленное применение. Среди них важное место заняли реакции алкилирования по атому кремния (или, наоборот, силилирование органических соединений).

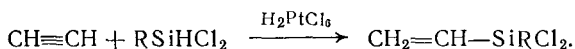
Исходными кремнийсодержащими соединениями для этих процессов являются гидридхлорсиланы SiHCl_3 , получаемые из

хлорида водорода на кремневодородном контакте, и особенно алкилгидридхлорсиланы RSiHCl_2 , образующиеся как побочные продукты при прямом синтезе. Оказалось, что атомы водорода, связанные с кремнием, способны замещаться на различные алкильные группы под действием соответствующих алкилирующих (и арилирующих) агентов. Одна из реакций этого типа — взаимодействие олефинов с гидридхлорсиланами и алкилгидридхлорсиланами, протекающее под влиянием пероксидов и ультрафиолетового облучения, а также в присутствии галогенидов алюминия, бора или цинка и катализаторов на основе платины (платина на носителях или платинохлористоводородная кислота H_2PtCl_6):



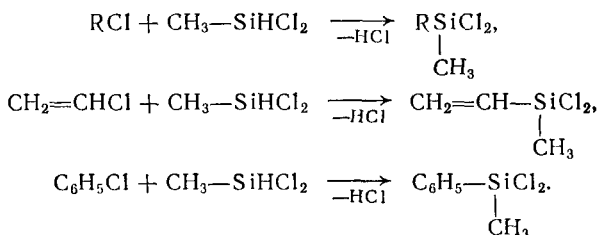
Присоединение гидридхлорсиланов протекает таким образом, что кремнийсодержащая группа направляется к наиболее гидрированному атому углерода.

Подобно олефинам реагирует с гидрид- и алкилгидридхлорсиланами ацетилен, причем происходит винилирование по атому кремния:



Этим путем получают винильные кремнийорганические соединения, прямой синтез которых дает неудовлетворительные результаты.

Атом водорода, связанный с кремнием, может также замещаться при взаимодействии с хлорпроизводными. Реакция наиболее успешно протекает при высокой температуре ($600-700^\circ\text{C}$), но для ряда синтезов рекомендованы упомянутые ранее катализаторы. В эту реакцию вступают не только хлоралканы, но также ненасыщенные и ароматические хлорпроизводные:



Таким образом, комбинацией прямого синтеза и только что рассмотренных реакций конденсации гидрид- и алкилгидридхлорсиланов с ненасыщенными углеводородами и хлорпроизводными можно получить многочисленные кремнийорганические

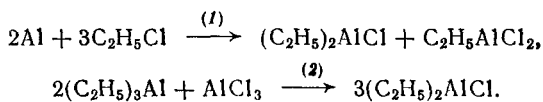
соединения, содержащие, в частности, ароматические ядра и ненасыщенные связи, или смешанные диалкил- и алкиларилхлорсиланы, такие, как *дихлорметилфенилсилан* $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$

Алюминийорганические соединения и синтезы на их основе

Алюминийорганические соединения за последние 30 лет приобрели важное значение как катализаторы стереорегулярной полимеризации олефинов и в качестве промежуточных продуктов органического синтеза. Из них получают α -олефины и первичные спирты с прямой цепью атомов углерода, особенно пригодные для синтеза биоразлагаемых поверхностно-активных веществ.

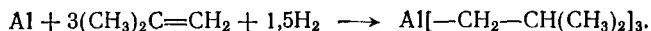
Синтез алюминийорганических соединений

Первоначально алюминийорганические соединения получали из хлорпроизводных путем магнийорганического синтеза. Хлоралканы и в настоящее время используют для производства так называемых сесквихлоридов этилалюминия, которые образуются из хлорэтана и активированного порошка алюминия в инертном растворителе (1). Другой способ их получения состоит в диспропорционировании безводного хлорида алюминия с триэтилалюминием при 50—60°C в бензине (2):

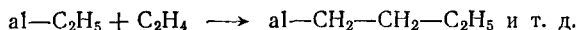


Диэтилалюминийхлорид представляет собой бесцветную жидкость (т. кип. 65—66°C при $\approx 1,6$ кПа). Как и другие алюминийорганические соединения, он самовозгорается на воздухе и разлагается водой. Является главным компонентом катализаторов Циглера—Натта для полимеризации олефинов, которые кроме него содержат TiCl_4 или другие хлориды металлов.

Прямой синтез алюминийалкилов из алюминия и олефинов был открыт Циглером в 1955 г. Реакция наиболее просто протекает с изобутиеном, который при 140—150°C и 4—6 МПа в бензине дает триизобутилалюминий

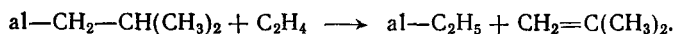


В отличие от изобутена проведение в тех же условиях реакции с этиленом приводит к значительному развитию побочной реакции роста алкильной цепи, характерной для алюминийорганических соединений:



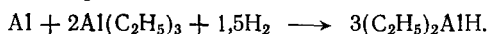
В связи с этим был предложен двухстадийный процесс производства триэтилалюминия, состоящий в предварительном синтезе триизобутилалюминия и последующем взаимодействии его

с этиленом:

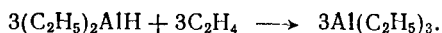


Эта реакция вытеснения алкильных групп типична для алюминийорганических соединений и протекает при повышенной температуре или в присутствии катализаторов.

Большее распространение получил другой метод получения триэтилалюминия, в котором стадия синтеза триизобутилалюминия отсутствует, но зато осуществляется рециркуляция триэтилалюминия. Этот способ обычно также состоит из двух ступеней. На первой осуществляют взаимодействие алюминия с рециркулирующим триэтилалюминием и водородом, получая диэтилалюминийгидрид:



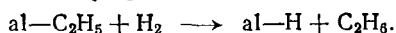
Реакция протекает при 100—140 °С и 2—5 МПа. На второй ступени диэтилалюминийгидрид реагирует с этиленом в мягких условиях (60—70 °С, ≈ 2 МПа), когда рост цепи практически отсутствует:



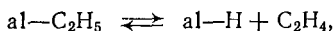
Следовательно, на каждый 1 моль вновь образующегося триэтилалюминия циркулирует 2 моль продукта, что составляет существенный недостаток двухступенчатого процесса. Предложен и одноступенчатый процесс синтеза, но также с рециркуляцией триэтилалюминия.

Важным условием успешного осуществления всех этих гетерогенных процессов является высокая степень дисперсности алюминия и активирование его поверхности для удаления оксидной пленки при помощи химических реагентов (этилбромид, триэтилалюминий, AlCl_3) или путем измельчения в мельницах. Кроме того, замечено, что с очень чистым алюминием реакция не идет, в то время как наличие в нем примесей переходных металлов (Ti и др.) существенно ускоряет процесс. Поэтому используют алюминий, легированный титаном (0,8—4,0 %), или добавляют в качестве катализатора гидрид титана. Его роль состоит, по-видимому, в передаче водорода к атомам алюминия, гидриды которого уже способны к прямому взаимодействию с олефинами. В свою очередь, добавки алюминийтриалкилов, видимо, способствуют образованию димерных комплексов с гидридами титана и радикалов, вовлекающих металлический алюминий в последующие превращения.

При синтезе и переработке алюминийалкилов может протекать ряд реакций, ведущих к образованию побочных веществ. При этилировании за счет удлинения цепи получается немного диэтилбутилалюминия. Примесь кислорода в газах обуславливает наличие в продуктах алкоксидов алюминия, например $\text{Al}(\text{OR})_3$. Водород способен гидрировать алюминийалкилы, что ведет к образованию парафинов:



Сами алюминийалкилы при повышенной температуре способны к обратимому распаду



с чем нужно считаться при их перегонке, которую проводят в атмосфере соответствующего олефина.

Триэтилалюминий (жидкость; т. кип. 128—130 °С при 0,66 кПа) и **триизобутилалюминий** (жидкость; т. кип. 138 °С при 0,66 кПа) являются очень реакционно-способными веществами. Они бурно реагируют с водой и самовозгораются на воздухе. Поэтому все операции с ними необходимо выполнять в атмосфере сухого азота, освобожденного от кислорода.

Технология процесса. Синтез триэтилалюминия осуществляют периодическим или непрерывным методом, причем и в том и в другом случае основными операциями являются: активирование алюминия и приготовление исходной шихты, синтез продукта, отделение непревращенного алюминия, перегонка с выделением целевого вещества.

Упрощенная технологическая схема процесса изображена на рис. 87. Исходную шихту готовят в смесителе 1, куда подают алюминиевую пудру, растворитель (бензин, гептан или толуол) и рециркулирующий триэтилалюминий. Перед загрузкой продувают смеситель (как и другие аппараты) азотом, при помощи которого осуществляется и транспортирование потоков. Из смесителя (при непрерывной схеме их требуется несколько) полученную суспензию подают в каскад реакторов 2, имеющих мешалки, рубашки для охлаждения и обратные конденсаторы 3.

В первый реактор подают под давлением водород и синтезируют там диэтилалюминийгидрид, который во втором реакторе под действием этилена (тоже под давлением) превращается в триэтилалюминий. Реакционная масса из каждого реактора сте-

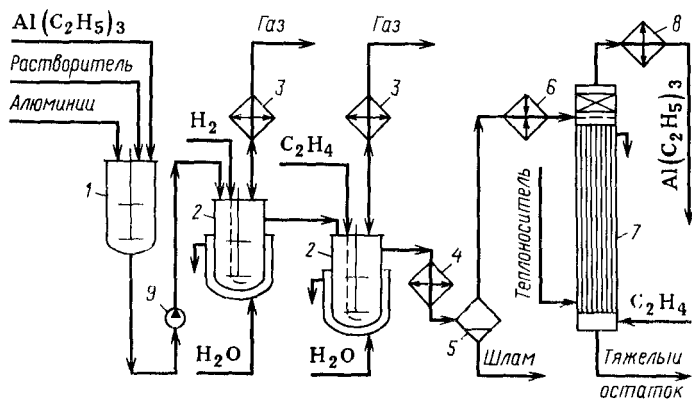


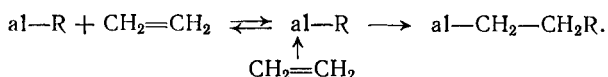
Рис. 87. Технологическая схема получения триэтилалюминия.

1 — смеситель; 2 — реакторы; 3 — обратные конденсаторы; 4 — холодильник; 5 — центрифуга; 6 — паровой подогреватель; 7 — пленочный испаритель; 8 — конденсатор; 9 — насос

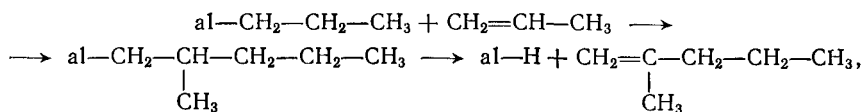
каст в следующий аппарат через боковой перелив. По выходе из последнего реактора ее охлаждают в холодильнике 4 и отделяют от алюминиевого шлама на центрифуге 5, где промывают шлам растворителем, а затем смешивают с маслом и направляют на сжигание. Жидкость после центрифугирования отделяют от остатков шлама и менее летучих побочных веществ перегонкой; ее во избежание разложения продукта проводят в атмосфере этилена в пленочном аппарате 7, обогреваемом маслом (перегонка в пленке позволяет сократить время пребывания веществ при высокой температуре и исключить перегревы). Пары охлаждают в холодильнике 8, конденсат отделяют от этилена (который возвращают на перегонку), а жидкость разделяют на два потока: часть рециркулируют на стадию приготовления исходной шихты, а остальное количество выводят в виде готового продукта.

Алюминийорганический синтез

Производство линейных α -олефинов. Ранее описывался способ получения линейных α -олефинов термическим крекингом парафина (глава 1). Другой путь их синтеза состоит в олигомеризации этилена с помощью алюминийорганических соединений. В основе его лежат упоминавшиеся выше реакции алюминийорганических соединений: роста и вытеснения алкильных групп. Первая из них состоит во внедрении молекулы олефина по связи $Al-C$ в алюминийтриалкилах через промежуточное образование донорно-акцепторного комплекса:

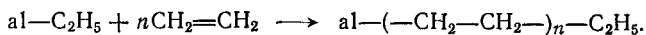


В случае гомологов этилена внедрение происходит таким образом, что атом алюминия связывается с наиболее гидрированным атомом углерода. Поэтому из трипропилалюминия и пропилена получается в конечном счете 2-метилпентен-1



на чем основан один из методов производства изопрена (глава 7).

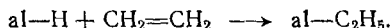
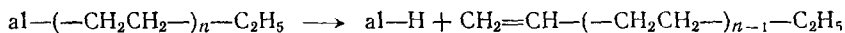
Последовательный рост алкильных групп происходит статистически; в результате из триэтилалюминия и этилена образуются алюминийалкилы с разной длиной цепи, которая имеет, однако, линейное строение и содержит четное число атомов углерода:



При этом содержание алкильных групп разной длины цепи соответствует распределению Пуассона, которое встречалось

раньше при синтезе неионогенных ПАВ (см. рис. 82). В результате продукт со средней степенью олигомеризации ≈ 7 , наиболее подходящий для синтеза α -олефинов, предназначенных для получения ПАВ, содержит значительное число олефинов C_4 — C_{10} и $\geq C_{20}$. Среднюю степень олигомеризации при реакции роста цепи регулируют, изменяя молярное отношение превращенного этилена к взятому алюминийалкилу.

Вторая реакция (вытеснение алкильных групп) состоит в первичном расщеплении алюминийалкилов на олефин и алюминийгидрид, последний затем реагирует с олефином, при помощи которого проводят вытеснение.



Эта реакция имеет более высокую энергию активации, чем реакция роста цепи, и ее осуществляют при более высокой температуре или в присутствии катализаторов (диспергированный никель или никель на носителях).

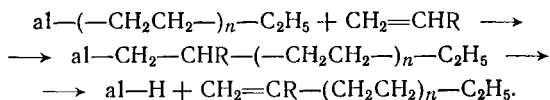
На раздельном осуществлении реакций роста и вытеснения алкильных групп основан двухстадийный метод алюминийорганического синтеза α -олефинов. В первый реактор вводят триэтилалюминий и этилен, поддерживая температуру 100—130°C и давление 9 МПа. Полученный продукт направляют во второй реактор, где в атмосфере этилена происходят регенерация триэтилалюминия и образование α -олефинов. Этот процесс проводят термическим (при 280—300°C) или каталитическим способом в присутствии никеля (диспергированный или на носителях). Недостатком процесса является рециркуляция большого количества триэтилалюминия (1 моль на 3 моль полученного олефина), трудность его отделения от фракций олефинов и многостадийность процесса. Зато выход детергентной фракции α -олефинов (C_{10} — C_{18}) достигает 75—80 %.

Одностадийный синтез α -олефинов основан на совмещении реакций роста и вытеснения, что осуществимо при температуре $\approx 200^\circ C$, когда их скорости становятся сравнимыми по величине. В этом случае на 1 моль триэтилалюминия образуется до 250 моль α -олефинов и, следовательно, триэтилалюминий можно брать в каталитических количествах, отказаться от его регенерации и проводить лишь очистку продукта от алюминийорганических соединений.

Получаемый продукт также состоит из смеси олефинов с разной длиной цепи. Средняя степень олигомеризации в этом случае зависит от соотношения скоростей роста и вытеснения цепи. Так, при повышении температуры и снижении давления этилена средняя степень олигомеризации падает, и наоборот. Функция молекулярно-массового распределения олефинов при одностадийной олигомеризации значительно шире, чем при двухстадийной. В результате выход детергентной фракции олефинов

составляет лишь 45—50 % при значительном количестве фракций $\leq C_8$ (20—30 %) и $\geq C_{20}$ (30—20 %).

Совмещение реакций роста и вытеснения ведет к побочному образованию разветвленных олефинов за счет участия в росте цепи не только этилена, но и постепенно накапливающихся α -олефинов:

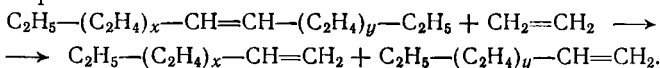


Для подавления этой побочной реакции необходим избыток этилена, в связи с чем процесс ведут под давлением 20—30 МПа, а степень конверсии этилена ограничивают в пределах 60—70 %. Другой путь, способствующий снижению выхода разветвленных олефинов, — проведение высокотемпературной олигомеризации в аппарате, гидродинамический режим которого близок к модели идеального вытеснения, чему лучше всего удовлетворяют трубчатые реакторы, охлаждаемые кипящим водным конденсатом. При таких условиях содержание во фракциях разветвленных олефинов составляет 2—6 % и олефинов с внутренней двойной связью 2—3 %.

Технологические достоинства одностадийной олигомеризации этилена при одновременном недостаточном выходе целевых олефинов вызвали разработку других способов олигомеризации. Так, последнюю предлагают проводить на комплексах переходных металлов (Ti, Zn). Представляет практический интерес одностадийный процесс олигомеризации, дополненный диспропорционированием нецелевых фракций α -олефинов после их изомеризации в олефины с внутренним положением двойной связи:

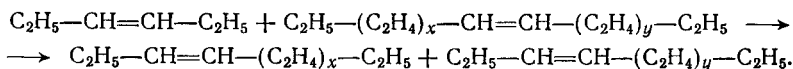
$$\text{C}_2\text{H}_5\text{—}(\text{C}_2\text{H}_4)_{x+y+1}\text{—CH=CH}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{—}(\text{C}_2\text{H}_4)_x\text{—CH=CH—}(\text{C}_2\text{H}_4)_y\text{—C}_2\text{H}_5.$$

В одном варианте используется только фракция $\geq C_{20}$, которая при диспропорционировании с этиленом дает детергентные α -олефины:



В результате выход α -олефинов $C_{10}\text{—}C_{18}$ возрастает до 70—75 %.

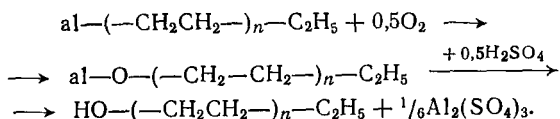
При другом варианте диспропорционируют смесь изомеризованных фракций $\leq C_8$ и $\geq C_{20}$:



При этом общий выход линейных олефинов $C_{10}\text{—}C_{18}$ возрастает до ≈ 90 %, но около половины их получается в виде соединений с внутренней двойной связью. Последние также имеют определенную ценность, особенно для производства тех ПАВ, при синтезе которых все равно происходит изомеризация положения двойной связи (алкиларенсульфонаты, оксиэтилированные алкилфенолы).

На рис. 88 показана блок-схема только что описанного процесса. В блоке 1 одноступенчатой олигомеризации этилена образуется смесь α -олефинов, которую в блоке 2 очищают от алюминийалкилов и в блоке 3 разделяют на низшую, целевую и высшую фракции α -олефинов. Первую и последнюю из них объединяют и изомеризуют в блоке 4, продукт которого очищают от катализатора в блоке 5 и диспропорционируют в блоке 6. После очистки продукта в блоке 7 проводят разделение в блоке 8 на низшую, целевую и высшую фракцию олефинов с внутренней двойной связью. Первую и последнюю из них возвращают на диспропорционирование в блок 6. Отходами являются высококипящие вещества, остающиеся в виде кубовых жидкостей в блоках разделения 3 и 8.

Синтез линейных первичных спиртов. Алюминийорганический синтез высших первичных спиртов линейного строения включает рассмотренные выше стадии получения триэтилалюминия и высших алюминийалкилов. Последние окисляют воздухом с образованием алкоколятов алюминия, а алкоколяты гидролизуют серной кислотой, получая смесь первичных спиртов линейного строения:



Упрощенная схема этого Альфоль-процесса изображена на рис. 89. Стадию роста цепи проводят в змеевиковом реакторе 1, куда подают триэтилалюминий (в смеси с растворителем) и этилен под давлением 8—10 МПа. Чтобы избежать образования олефинов (за счет реакций вытеснения), строго регулируют температуру на уровне 120—130 °С, охлаждая змеевики подходящим теплоносителем. Реакционную массу дросселируют до небольшого давления, и в сепараторе 2 отделяют жидкую фазу от не вступившего в реакцию этилена.

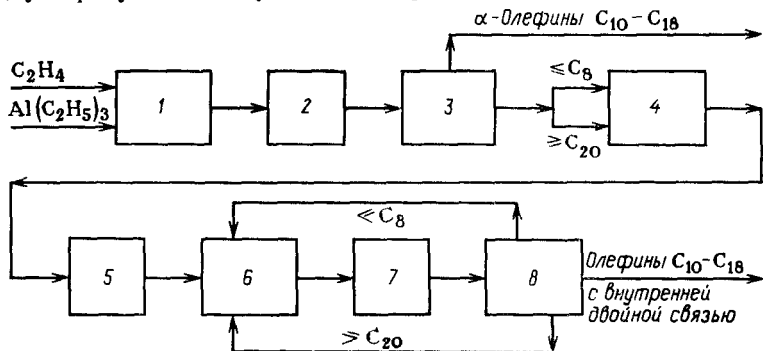


Рис. 88. Блок-схема модифицированного процесса олигомеризации этилена: 1 — одноступенчатая олигомеризация, 2, 5, 7 — очистка от катализаторов, 3, 8 — разделение; 4 — изомеризация; 6 — диспропорционирование

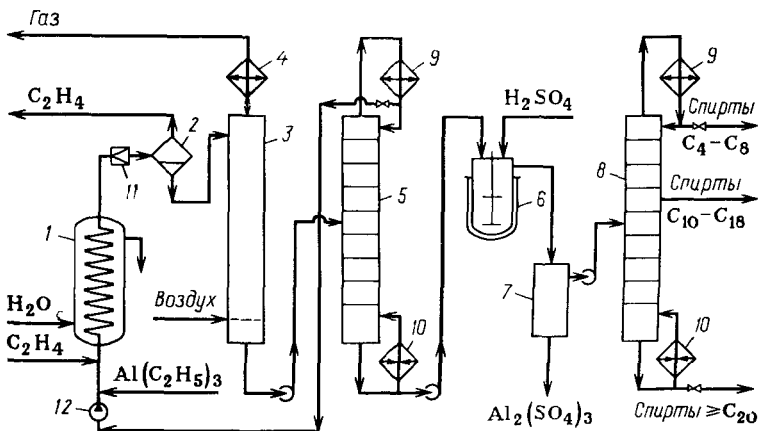


Рис. 89. Технологическая схема Альфоль-процесса получения первичных спиртов:

1 — реактор, 2 — сепаратор; 3 — колонна окисления; 4 — обратный конденсатор; 5 — колонна отгонки растворителя; 6 — гидролизер; 7 — блок отделения квасцов; 8 — ректификационная колонна; 9 — дефлегматоры; 10 — кипятильники; 11 — дроссельные клапаны; 12 — насос

Алюминийтриалкилы вместе с растворителем направляют затем в барботажную колонну 3 для окисления; туда же вводят воздух, снимая тепло реакции за счет испарения растворителя. Пары его конденсируют в холодильнике 4, а конденсат возвращают в реактор. Отходящие газы, содержащие лишь небольшое количество непревращенного кислорода, выводят на улавливание паров растворителя или на сжигание. Полученные алкоголяты алюминия из куба колонны 3 поступают на отгонку растворителя в колонну 5 и затем на гидролиз в аппарат 6 с мешалкой.

Гидролиз ведут концентрированной серной кислотой или водой при охлаждении, причем мягкие условия реакции создают за счет применения непрерывного реактора полного смешения. Полученная масса идет на разделение; вначале отделяют сульфат алюминия (квасцы), а затем ректифицируют спирты, получая фракции продуктов с разной длиной цепи.

Описанный метод синтеза первичных спиртов реализован в промышленности ряда стран и конкурирует с другими способами их получения, которые рассмотрены ниже.

ПРОЦЕССЫ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ, СУЛЬФИРОВАНИЯ И НИТРОВАНИЯ

Сульфатированием называют реакции образования сложных эфиров серной кислоты — алкилсульфатов ROSO_2OH . В отличие от этого, при сульфировании получают сульфокислоты (RSO_2OH или ArSO_2OH), а также их производные, в которых атом серы непосредственно связан с атомом углерода. Наконец, нитрование состоит в синтезе нитросоединений (RNO_2 или ArNO_2), в которых атом азота связан непосредственно с углеродным атомом, а не через атом кислорода, как в нитроэфирах RONO_2 . Сульфатирование представляет собой частный случай рассмотренных ранее реакций этерификации, однако имеет ряд особенностей, сближающих его с сульфированием органических веществ. В свою очередь, к последним реакциям близко нитрование. Этим объясняется изложение всех перечисленных процессов в одной главе.

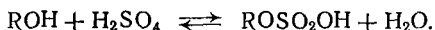
Практическое значение рассматриваемых процессов очень велико. Алкилсульфаты, алкан- и аренсульфонаты являются наиболее распространенными из синтетических поверхностно-активных веществ. Нитросоединения служат для получения аминов, изоцианатов, пестицидов и т. д. Многие из этих веществ производятся в крупном масштабе. Так, в США синтезируют $\approx 1,3$ млн. т анионоактивных ПАВ типа алкилсульфатов, алкан- и аренсульфонатов, около 500 тыс. т нитробензола, 300 тыс. т динитротолуола и т. д.

СУЛЬФАТИРОВАНИЕ СПИРТОВ И ОЛЕФИНОВ. ПАВ ТИПА АЛКИЛСУЛЬФАТОВ

Химия и теоретические основы реакций

Сульфатирование спиртов применяют главным образом для получения ПАВ типа алкилсульфатов; его можно осуществлять при помощи серной, хлорсульфоновой и амидосульфоновой (сульфаминовой) кислот, а также триоксида серы.

Традиционным является взаимодействие спиртов с серной кислотой, представляющее собой обратимую реакцию этерификации:

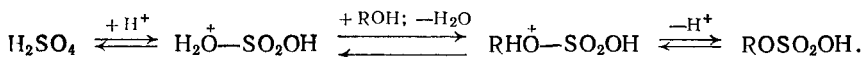


По термодинамическим характеристикам она подобна этерификации карбоновыми кислотами. Так, при эквимольном соотношении реагентов равновесная степень конверсии первичных

спиртов составляет $\approx 65\%$, падая до 40—45% для вторичных спиртов и становясь совсем незначительной для третичных. В этом же направлении изменяется и реакционная способность спиртов: она для первичных соединений примерно в 10 раз больше, чем для вторичных. В отличие от этерификации карбоновыми кислотами, реакция сульфатирования сильно экзотермична, но главным образом из-за тепла, выделяющегося при разбавлении серной кислоты спиртом и образующейся водой. Вследствие этого тепловой эффект зависит от концентрации серной кислоты и от ее мольного отношения к спирту. Так, при взаимодействии 1 моль спирта с 1,9 моль 100%-й серной кислоты он составляет 117 кДж/моль.

Для повышения равновесной степени конверсии спирта применяют концентрированную кислоту (98—100%-ю) в избытке по отношению к спирту (1,8 ÷ 2,0):1, тогда выход первичных алкилсульфатов достигает 80—90%. С этой же целью предлагалось отгонять образующуюся воду с помощью азеотропообразователей (CCl_4) или в вакууме.

Механизм сульфатирования спиртов серной кислотой в общем аналогичен рассмотренным ранее процессам этерификации. При этом кислота выполняет одновременно роль и реагента и катализатора, а реакция протекает с разрывом связи S—O, что обуславливает отсутствие изомеризации в алкильной группе:



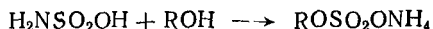
Этому механизму соответствует кинетическое уравнение

$$r = k_1 h_0 \{ [\text{H}_2\text{SO}_4] [\text{ROH}] - [\text{ROSO}_2\text{OH}] [\text{H}_2\text{O}] / K \},$$

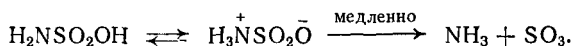
которое, однако, усложняется из-за образования гидратов серной кислоты. Несмотря на высокую кислотность среды (h_0) реакция протекает сравнительно медленно (в течение 1—3 ч) и гормозится образующейся водой. При сульфатировании высших спиртов, мало растворимых в серной кислоте, заметно диффузионное торможение процесса, что требует интенсивного перемешивания.

При сульфатировании получается ряд побочных продуктов. Так, за счет дегидратирующего действия серной кислоты образуются олефины, выход которых растет для вторичных и особенно для третичных спиртов. Из-за окисляющего влияния серной кислоты образуются альдегиды и кетоны, способные к дальнейшему осмолению и конденсации (при получении ПАВ это ведет к потемнению продукта и снижению его качества). Поскольку образование олефинов и карбонильных соединений растет с повышением температуры, то ограничение ее на уровне 20—40°C является основным путем подавления нежелательных побочных реакций. По этой же причине исключается применение олеума в качестве сульфатирующего агента.

С другими сульфатирующими агентами реакция становится необратимой. С амидосульфоновой кислотой она протекает по уравнению

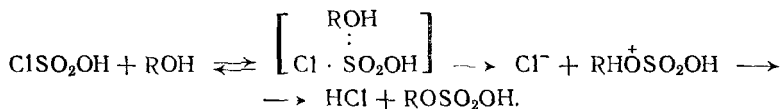


и имеет первый порядок по амидосульфоновой кислоте и нулевой по спирту. Это показывает, что лимитирующей стадией является какое-то превращение в молекуле кислоты, возможно, ее разложение на аммиак и триоксид серы:

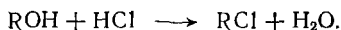


Амидосульфоновая кислота как сульфатирующий агент мало активна и обладает «мягким» действием: реакция ее со спиртами протекает при 100—125°C. Ввиду сравнительно высокой стоимости амидосульфоновую кислоту применяют лишь в специальных случаях, когда другие сульфатирующие агенты дают нежелательную смесь продуктов.

Для сульфатирования спиртов значительное применение нашла хлорсульфоновая кислота. Как и другие хлорангидриды, она обладает высокой реакционной способностью — реакция протекает с большой скоростью уже при комнатной температуре, имеет первый порядок по кислоте и спирту и состоит в атаке атома серы молекулой спирта:

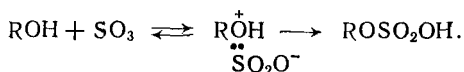


Несмотря на высокую активность хлорсульфоновая кислота обладает «мягким» действием, и реакция протекает почти с теоретическим выходом. При повышении температуры и особенно при сульфатировании вторичных спиртов растет выход хлорпроизводных, образующихся по реакции



Эту реакцию можно подавить, снижая температуру и быстро удаляя HCl.

В последнее время в качестве сульфатирующего агента приобрел большое значение триоксид серы. Его электрофильные свойства обусловлены наличием вакантных орбиталей; за их счет он может связываться с кислородным атомом спирта, образуя комплекс, который превращается в алкилсерную кислоту:

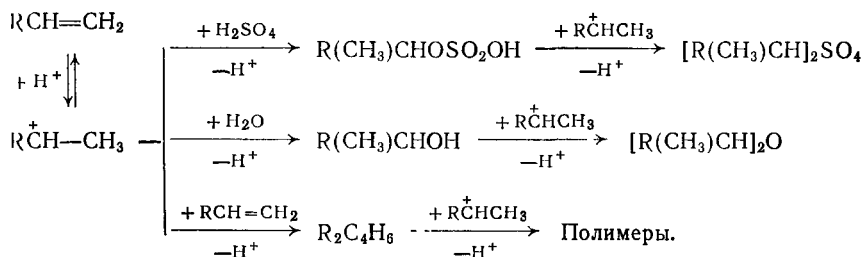


Сама химическая реакция протекает практически мгновенно и при взаимодействии с газообразным триоксидом серы лимитируется его диффузией, завершаясь в пограничной пленке жидкой фазы. Ввиду высокой экзотермичности реакции это спо-

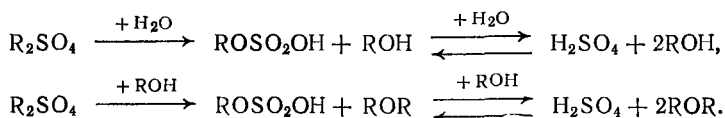
способствует местным перегревам и образованию побочных продуктов (олефины, карбонильные соединения, смолы), которые вызывают потемнение и ухудшение качества ПАВ. Поэтому важное значение имеет способ проведения реакции, обеспечивающий отвод тепла и устранение местных перегревов с надежным регулированием температурного режима (разбавление SO_3 инертным газом, интенсивное перемешивание, проведение реакции в пленке).

Сульфатирование олефинов уже встречалось раньше в связи с сернокислотным методом выделения изобутена из C_4 -фракций (глава 2) и сернокислотной гидратацией олефинов (там же). Для осуществления этой реакции применяют только серную кислоту, так как другие агенты или неактивны или дают не сульфаты, а иные вещества.

Взаимодействие олефинов с H_2SO_4 протекает последовательно с образованием моно- и диалкилсульфатов, полимеров олефина, а если в серной кислоте есть вода, — с образованием также спирта и простого эфира. Реакция идет через промежуточное образование карбокатиона:



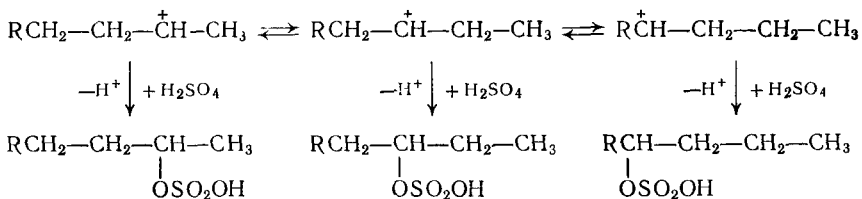
Кроме того, образование спирта и простого эфира обусловлено обратимыми реакциями гидролиза и алкоголиза моно- и особенно диалкилсульфата, обладающего сильными алкилирующими свойствами:



Получаются также продукты окисления и (за счет конденсации) смолистые вещества, ухудшающие качество ПАВ. Поскольку целевым продуктом при получении ПАВ является моноалкилсульфат на практике всегда молярное отношение олефина и H_2SO_4 берут близким к 1:1. При этом во избежание чрезмерной полимеризации олефина, осмоления, а также образования диалкилсульфата и простого эфира оказалось оптимальным применение 92—93 %-й серной кислоты (купоросное масло) и проведение реакции при температуре 0—40 °С.

Присоединение серной кислоты к олефинам происходит по правилу Марковникова, причем из нормальных олефинов

образуются вторичные алкилсульфаты. Известно, что карбокатионы способны к быстрой изомеризации с переносом гидрид-ионов, но с сохранением (при умеренных условиях реакции) углеродного скелета молекулы. Поэтому высшие *n*-олефины дают смесь вторичных алкилсульфатов с разным положением сульфозэфирной группы:



Сама реакция *n*-олефинов с серной кислотой при умеренных условиях практически необратима и высокоэкзотермична ($-\Delta H_{298}^0 = 88$ кДж/моль).

При лимитирующей стадии образования иона карбония кинетика описывается уравнением:

$$r = kh_0 [\text{Олефин}].$$

Видно, что скорость реакции растет с повышением кислотности среды (h_0), которая сильно зависит от концентрации серной кислоты. Олефины не растворимы в кислоте, поэтому большую роль играет диффузионное торможение процесса при переходе молекулы олефина из углеводородной в сернокислотную фазу, которое вместе с теплоотводом может лимитировать общую скорость реакции. Процесс можно проводить при интенсивном перемешивании и теплообмене в течение ≈ 1 мин, но обычная его длительность ≈ 1 ч.

Технология сульфатирования

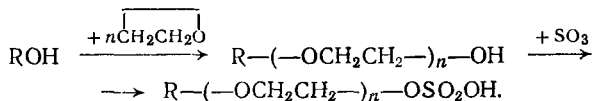
ПАВ типа алкилсульфатов можно разделить на три главные группы.

1. Первичные алкилсульфаты, получаемые из первичных спиртов с линейной углеродной цепью. Эти спирты частично являются продуктами гидролиза природных жиров (например, лауриловый $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{OH}$, миристиловый $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$), но большей частью их синтезируют путем гидрирования высших жирных кислот, получаемых окислением парафина, алюминийорганическим синтезом или оксосинтезом. В последних случаях в качестве сырья используют смеси первичных спиртов с подходящей длиной алкильной группы.

2. Вторичные алкилсульфаты (типолы), получаемые из H_2SO_4 и олефинов линейного строения (α -олефины, получаемые термическим крекингом парафина или алюминийорганическим синтезом), а также из вторичных спиртов, получаемых прямым окислением мягкого парафина. Сульфозэфирные группы

находятся в типах (из-за изомеризации) в любых вторичных положениях, поэтому исходным сырьем могут служить не только α -олефины, но и n -олефины с внутренним расположением двойных связей, получаемые дегидрированием мягкого парафина.

3. Эфиросульфаты, получаемые сульфатированием продуктов присоединения 2—3 моль этиленоксида к спиртам или алкилфенолам:



Поверхностно-активные свойства алкилсульфатов зависят от строения и длины алкильной группы, а также от положения сульфатного остатка в ней. Эти свойства сильно снижаются при разветвлении углеродной цепи, что послужило одной из причин использования для их синтеза спиртов и олефинов линейного строения (другая причина состоит в том, что разветвление цепи приводит к плохой биоразлагаемости ПАВ).

Максимальная моющая способность наблюдается у алкилсульфатов с концевым положением сульфозфирной группы (т. е. у первичных) и постепенно уменьшается, когда эта группа находится все дальше от конца цепи. Для пентадецилсульфата $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{OSO}_2\text{Na}$ данная зависимость выглядит так:

| | | | | | |
|---|-----|-----|----|----|----|
| Номер атома С с OSO_2ONa -группой . . . | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 |
| Моющая способность, % | 120 | 100 | 80 | 50 | 30 |

Максимальная моющая способность для первичных алкилсульфатов достигается при 12—16 углеродных атомах в цепи, а для вторичных алкилсульфатов при 15—18. В случае 1-алкилсульфатов моющая способность изменяется в ряду:

| | | | | | |
|---------------------------------|----|----|-----|-----|-----|
| Число атомов С | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 |
| Моющая способность, % | 20 | 40 | 120 | 140 | 130 |

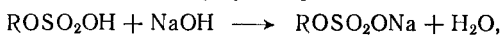
Таким образом, для синтеза моющих веществ типа алкилсульфатов наиболее пригодны первичные спирты и α -олефины C_{12} — C_{18} с прямой углеродной цепью.

По моющим свойствам первичные алкилсульфаты относятся к числу лучших поверхностно-активных веществ; им уступают по качеству вторичные алкилсульфаты. Моющие средства на основе алкилсульфатов выпускают в виде жидких составов (с 20—40 % активного вещества) или порошков. Их применяют для стирки одежды или тканей, мойки шерсти, различных изделий и т. д.

Сульфатирование серной кислотой спиртов и олефинов для получения ПАВ имеет много общего. Обе реакции осуществляют при пониженной температуре (0—40 °С), интенсивном охлаждении рассолом и перемешивании, необходимом для снятия диффузионных торможений и интенсификации теплопередачи. При периодическом способе используют реактор с мешалкой,

постепенно добавляя к кислоте спирт или олефин. При этом реакционная смесь, как и при синтезе любых ПАВ, загустевает, что затрудняет ее перемешивание и охлаждение. При непрерывном синтезе применяют каскады реакторов с мешалками, шнековые аппараты и др.

При сульфатировании спиртов полученная масса содержит в основном алкилсерную кислоту; имеются также непревращенная серная кислота и спирт. При сульфатировании олефинов в смеси, кроме того, присутствуют непревращенный олефин и небольшое количество диалкилсерной кислоты, простого эфира и полимеров. Блок-схема переработки этой массы изображена на рис. 90. Массу нейтрализуют концентрированной щелочью в блоке 2, не допуская повышения температуры сверх 60 °С. При этом алкилсерная кислота переходит в соль, диалкилсульфат дает ту же соль и молекулу спирта:



а серная кислота превращается в сульфат натрия. Разделение смеси достигается в блоке 3 — экстракцией этанолом или изопропанолом, в котором растворимы органические вещества и алкилсульфат, но не сульфат натрия (его отделяют как отход производства). Затем спиртовой раствор веществ разбавляют водой и в блоке 4 экстрагируют бензином непревращенные органические реагенты и побочные продукты.

Из этого экстракта в блоке 5 затем отгоняют бензин (остаток можно вернуть на сульфатирование). Водно-спиртовой раствор алкилсульфата из блока 4 поступает на отгонку спирта в блок 6, а оставшийся концентрированный водный раствор алкилсульфата идет в блок 7, где смешивается с другими компонентами моющего средства (фосфаты, сода, карбоксиметил-

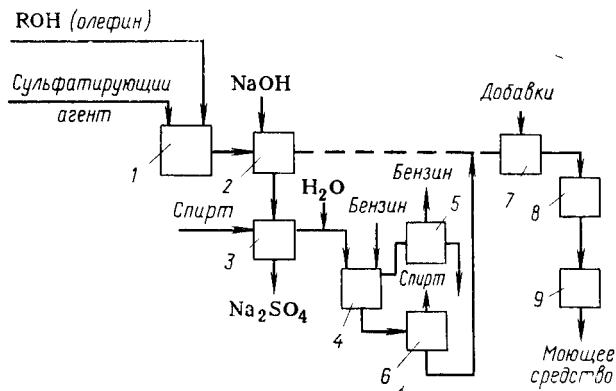


Рис. 90. Схема основных процессов производства ПАВ типа алкилсульфатов: 1 — сульфатирование, 2 — нейтрализация, 3 — отделение сульфата натрия, 4 — экстракция; 5 — регенерация бензина и выделение непревращенного органического реагента; 6 — регенерация спирта растворителя, 7 — смешение с другими компонентами моющего средства; 8 — сушка; 9 — измельчение и расфасовка

целлюлоза, отбеливатели). Смесь поступает на сушку в блок 8 и затем на измельчение и расфасовку в блок 9.

При упрощенной схеме выпуска низкокачественного моющего средства типа алкилсульфата блоки 3, 4, 5 и 6 отсутствуют, а нейтрализованная смесь прямо поступает на смешение и расфасовку или предварительно проходит не изображенный на схеме блок отгонки органических веществ с перегретым паром. В таком моющем средстве содержится много сульфата натрия.

Недостатки рассмотренного производства, состоящие в неполном использовании реагентов, получении отхода или балласта Na_2SO_4 , а также технологические сложности полной переработки реакционной массы при получении высококачественного моющего средства привели к тому, что сульфатирование спиртов серной кислотой заменяется другими методами синтеза алкилсульфатов.

Сульфатирование спиртов хлорсульфоновой кислотой. Необратимость и высокая скорость этой реакции обеспечивают возможность использования эквимольного соотношения реагентов при практически полном превращении их в алкилсерную кислоту. Это существенно снижает расход спирта и сульфатирующего агента. Побочных реакций практически нет, а единственный сопутствующий продукт (газообразный HCl) можно утилизировать в виде 20—30 %-й соляной кислоты. Следовательно, реакционная масса состоит почти из одной алкилсерной кислоты, что существенно упрощает ее дальнейшую переработку и дает ПАВ, не содержащее неорганических солей. Эти преимущества обусловили широкое распространение хлорсульфоновой кислоты для сульфатирования спиртов.

Особенностью сульфатирования спиртов хлорсульфоновой кислотой является образование газообразного HCl , удалять который затруднительно из-за постепенного загустевания смеси. Предлагалось применять растворители, вакуум и др., но лучшим способом оказалось проведение реакций в аппарате, обеспечивающем большую удельную поверхность жидкости для удаления HCl .

Схема одного из таких аппаратов изображена на рис. 91, а. В реакторе имеется тарелка с бортиком (стакан), охлаждаемыми змеевиками и мешалкой. В центр тарелки подают хлорсульфоновую кислоту и спирт, которые взаимодействуют друг с другом. Частично прореагировавшая смесь стекает через бортик на стенки корпуса, охлаждаемые водой через рубашку. Здесь в тонкой пленке стекающей жидкости реакция завершается и удаляются остатки HCl . Полученная масса поступает прямо на нейтрализацию щелочью, причем схема этого производства включает только блоки 1, 2, 7, 8 и 9 из рис. 90, а также дополнительный блок утилизации HCl .

Сульфатирование спиртов триоксидом серы имеет те же преимущества, что и сульфатирование хлорсульфоновой кислотой.

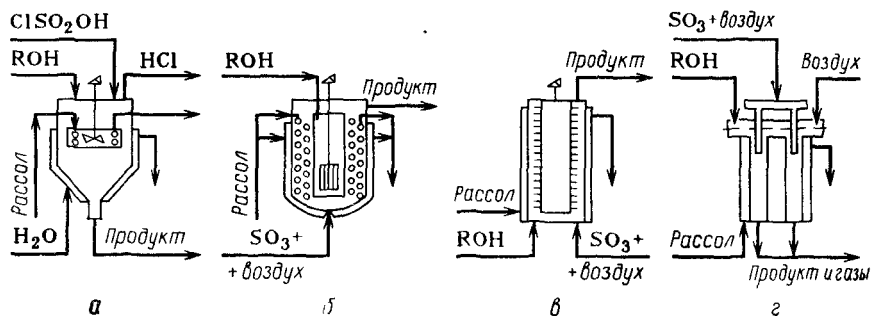


Рис. 91. Реакторы для процессов сульфатирования и сульфирования:
 а — аппарат с реакционной тарелкой (стакан), б — реактор с турбинной мешалкой;
 в — аппарат с вращающимся внутренним барабаном; г — пленочный реактор

Кроме того, триоксид серы дешевле хлорсульфоновой кислоты, при сульфатировании SO_3 не образуется HCl и, следовательно, не нужна стадия утилизации HCl . Поэтому сульфатирование триоксидом серы является сейчас наиболее перспективным и вытесняет другие способы.

Главные трудности в реализации сульфатирования спиртов триоксидом серы — очень высокая скорость и большая экзотермичность реакции, что приводило к перегревам смеси, развитию побочных реакций и потемнению продукта. Успех был достигнут благодаря применению паров SO_3 , разбавленных воздухом до концентрации 4—7 % (об.). Это значительно замедлило диффузию SO_3 из газовой фазы в жидкую и позволило справиться с отводом выделяющегося тепла. Крупнотоннажное производство ПАВ этим методом можно комбинировать с установкой окисления SO_2 воздухом и базировать на содержащих SO_2 отходящих газах с предприятий цветной металлургии.

Разные варианты оформления реакционного узла при сульфатировании спиртов триоксидом серы тоже изображены на рис. 91 (б, в и г).

В одном из них применяют каскад из двух-трех реакторов с турбинными мешалками, охлаждающими змеевиками и рубашками (рис. 91, б). Внутри реактора благодаря цилиндрическому кожуху создается высокотурбулентный вертикальный поток смеси, обеспечивающий интенсивную циркуляцию и теплоотвод. При этом жидкость движется последовательно через все реакторы каскада, а разбавленный воздухом SO_3 подают параллельно в каждый из них.

В другом типе реактора (рис. 91, в) имеются кожух с охлаждающей рубашкой и внутренний вращающийся барабан; на его внешней поверхности есть штыри, способствующие лучшему перемешиванию и турбулизации потока реагентов, движущихся снизу вверх в узком кольцевом пространстве между кожухом и барабаном. Эта конструкция достаточно сложная, и сейчас

применяют главным образом пленочные реакторы. Они бывают (рис. 91, *г*) одно- и многотрубные (типа кожухотрубных теплообменников с пленкой жидкости, стекающей по трубам, и с охлаждением рассолом или водой, циркулирующими в межтрубном пространстве). Органический реагент вводят сверху через специальные дозирующие устройства, что обеспечивает на стенках образование равномерно стекающей пленки жидкости. Разбавленный воздухом SO_3 подают тоже сверху, прямооток к жидкости, причем, чтобы SO_3 не попадал в верхнюю часть реактора, туда вводят воздух, а разбавленный SO_3 подают через специальные трубы, опущенные в реакционное пространство.

Технологическая схема производства моющего средства на основе алкилсульфата изображена на рис. 92. В пленочный реактор 1 непрерывно подают спирт, воздух и пары SO_3 , разбавленные воздухом. Выходящие газы отделяют в сепараторе 2 от жидкости и направляют в абсорбер 3 для санитарной очистки от остатков SO_3 . Полученную алкилсерную кислоту нейтрализуют концентрированным раствором щелочи в аппарате 4, имеющем мешалку и выносной холодильник 5, через который жидкость прокачивается насосом. Температура при нейтрализации не должна превышать 60°C . После этого в аппарате 6 с мешалкой проводится более точная нейтрализация смеси (до pH 7; контроль специальным pH-метром). Нейтрализованная масса, содержащая алкилсульфат и воду, поступает далее в смеситель 7, где к ней добавляют другие компоненты моющего средства (фосфаты или дифосфаты, сода, отбеливатели, карбоксиметилцеллюлоза). Эту смесь подают насосом в распылительную сушилку 8, вбрызгивая ее через специальные сопла в поток горячего топочного газа. Унесенные газом твердые частицы улавливают в циклоне 9. Порошкообразное моющее средство с низа сушилки и циклона транспортируют шнеком 10 на расфасовку.

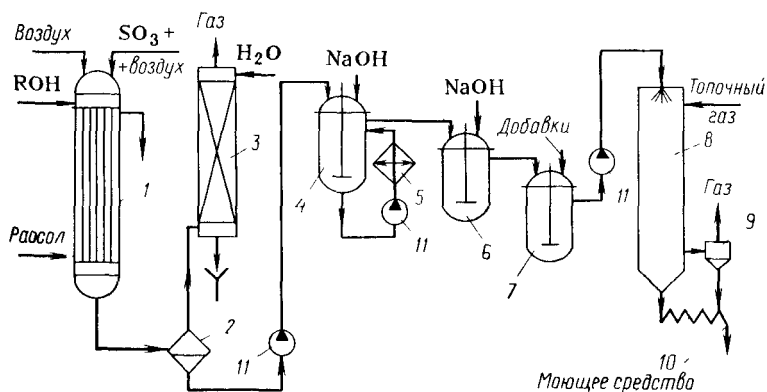


Рис. 92. Технологическая схема производства моющего средства на основе алкилсульфата:

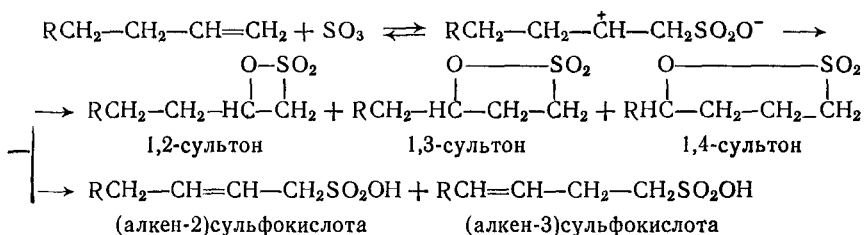
1 — реактор; 2 — сепаратор; 3 — абсорбер; 4, 6 — нейтрализаторы; 5 — холодильник; 7 — смеситель; 8 — распылительная сушилка; 9 — циклон; 10 — шнек; 11 — насосы

ПРОЦЕССЫ СУЛЬФИРОВАНИЯ. ПАВ ТИПА АЛКЕН- И АРЕНСУЛЬФОНАТОВ

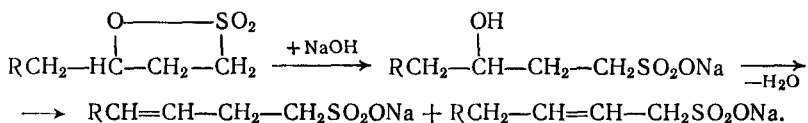
Реакция сульфирования типична для ароматических соединений (аренов), но в последнее время она приобретает практическое значение также для олефинов (алкенов).

Сульфирование олефинов

В отличие от рассмотренного выше сульфатирования олефинов серной кислотой, при действии на них олеума или SO_3 происходит сульфирование с образованием связи $\text{C}-\text{S}$. Электрофильные свойства SO_3 обуславливают возникновение первичного биполярного комплекса, способного к изомеризации с миграцией гидрид-иона и к образованию смеси алкенсульфокислот и сультонов (внутренние эфиры гидроксисульфокислот):



Алкенсульфокислоты при нейтрализации щелочью превращаются в соответствующие соли, а 1,2-сультон — в соль α -гидроксисульфокислоты, 1,3- и 1,4-сультоны более стойки к гидролизу, но при повышенной температуре они также дают гидроксисульфокислоты, которые при $130-150^\circ\text{C}$ отщепляют воду и образуют алкенсульфонаты натрия:



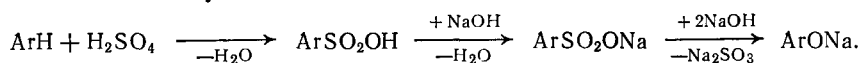
В промышленности нашел применение способ сульфирования олефинов парами SO_3 , разбавленными воздухом. Этот способ по высокой экзотермичности и скорости, а также по другим характеристикам и по условиям реакции аналогичен сульфатированию спиртов при помощи SO_3 . Применяются те же типы реакторов (см. рис. 91, б, в и г), а технологическая схема отличается от приведенной на рис. 92 только тем, что после нейтрализации реакционной массы имеется дополнительный узел дегидратации, состоящий из подогревателя и реактора-гидролизера, работающего при 150°C .

Этим путем получают новый тип ПАВ — α -алкенсульфонаты. Их синтезируют из SO_3 и α -олефинов, получаемых термическим крекингом парафина или алюминийорганическим синтезом.

Требования к длине и строению цепи такие же, как для алкансульфонатов. Положительное свойство α -алкенсульфонатов состоит в их способности давать хорошие моющие композиции (порошковые) даже с небольшими добавками фосфатов или вообще без них. Это очень важно для охраны природы, поскольку фосфаты вызывают усиленный рост подводных растений и заиливание водоемов.

Сульфирование ароматических соединений

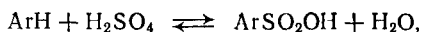
Эта реакция являлась одной из первых среди промышленно реализованных методов органического синтеза. Таким путем до сих пор получают фенолы (β -нафтол, резорцин, крезолы и даже небольшую часть фенола), для чего соли сульфокислот подвергают щелочному плавлению:



Сульфокислоты являются также промежуточными веществами при синтезе некоторых красителей; их применяют как дубители и катализаторы (толуолсульфокислота, контакты Петрова и Твитчела). Сульфированием сшитых полимеров и сополимеров (особенно стирола с дивинилбензолом) получают наиболее распространенный тип ионообменных смол (сульфокатиониты), используемых для извлечения катионов редких металлов, для обессоливания, в качестве катализаторов и т. д. Однако в наиболее крупных масштабах процесс сульфирования применяют для производства ПАВ типа *алкиларенсульфонатов* RArSO_2ONa .

Химия и теоретические основы реакции. Для сульфирования ароматических соединений применяют главным образом серную кислоту, олеум и SO_3 .

Сульфирование серной кислотой является обратимой реакцией

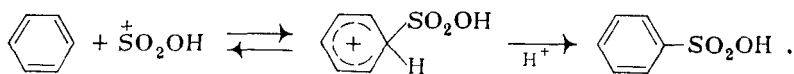
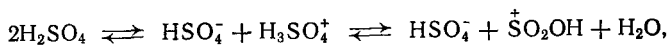


протекающей с выделением значительного количества тепла, в том числе за счет разбавления кислоты образующейся водой. Вследствие этого тепловой эффект зависит от исходной концентрации кислоты и составляет ≈ 146 кДж/моль. Равновесие реакции при обычных условиях сдвинуто вправо, но при повышенной температуре и одновременной отгонке углеводорода иногда проводят обратный процесс, используемый для разделения изомерных алкилбензолов.

Сульфирование относится к типичным реакциям электрофильного замещения в ароматическое ядро. Реакция тормозится водой, находившейся в исходной кислоте и образующейся при сульфировании, причем скорость реакции часто описывается уравнением:

$$r = k[\text{ArH}]/[\text{H}_2\text{O}]^n.$$

Считается, что агентом, непосредственно атакующим ароматическое ядро, является ион $\dot{\text{S}}\text{O}_2\text{OH}^+$:



Образование побочных веществ при сульфировании серной кислотой незначительно и в основном определяется ее окисляющим действием.

Влияние заместителей при сульфировании аналогично другим реакциям электрофильного замещения в ароматическое ядро, причем для сульфирования характерна средняя селективность в отношении ориентации сульфогруппы и относительной реакционной способности. Так, толуол сульфуруется в 5 раз быстрее бензола, причем получается 75 % *para*-, 20 % *орто*- и 5 % *мета*-толуолсульфокислот. Электроотрицательная сульфогруппа значительно дезактивирует ароматическое ядро, вследствие чего не удастся ввести вторую сульфогруппу при действии серной кислотой. В отношении состава изомеров сульфирование имеет некоторые особенности, зависящие от обратимости реакций. При «мягких» условиях состав изомеров определяется относительной реакционной способностью различных положений ядра, при нагревании или при большой продолжительности реакции он зависит от термодинамической стабильности изомеров. Так, нафталин в первом случае дает главным образом 1-сульфокислоту, а во втором 2-изомер.

Ввиду обратимости сульфирования серной кислотой и сильного снижения активности кислоты при ее разбавлении образующейся водой реакция обычно прекращается по достижении определенной концентрации кислоты. Это явление характеризуют величиной π сульфирования. Она численно равна той концентрации SO_3 в отработанной кислоте, при которой сульфирование больше не идет (π сульфирования для бензола 64, для нафталина 56, для нитробензола 82). Зная π сульфирования и концентрацию SO_3 в исходной кислоте (a), рассчитывают количество кислоты, необходимое для сульфирования 1 моль ароматического соединения, по формуле

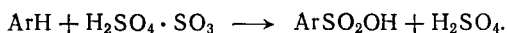
$$x = 80(100 - \pi)/(a - \pi), \quad -$$

где 80 — молекулярная масса SO_3 . Приведенная формула показывает, что для снижения расхода H_2SO_4 и уменьшения количества отработанной кислоты нужно использовать возможно более концентрированную серную кислоту. Так, при сульфировании бензола ($\pi = 64$) купоросным маслом ($a = 75$) минимальное количество купоросного масла составляет 262 г, а для реакции с 100 %-й серной кислотой ($a = 81,7$) только 162 г. При

этом получается соответственно 182 и 82 г отработанной кислоты.

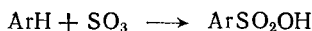
Ввиду невысокой активности серной кислоты как сульфорирующего агента обычно проводят процесс при повышенной температуре (80—100°C и более). Реакционная масса состоит из двух фаз, причем сама химическая реакция протекает в кислотной фазе и уже при небольшом перемешивании лимитируется скоростью химического превращения без существенного влияния диффузионных факторов.

Сульфирование олеумом и SO_3 . Реакции ароматических соединений с олеумом протекают в две стадии. Первая состоит в превращении избыточного триоксида серы:



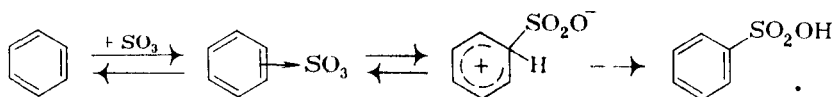
Эта реакция необратима и высокоэкзотермична, причем ее тепловой эффект зависит от концентрации олеума, составляя 180 кДж/моль для 20 %-го олеума. Во второй стадии в сульфировании начинает принимать участие серная кислота (закономерности ее взаимодействия с ароматическими соединениями рассмотрены выше).

Сульфирование свободным триоксидом серы



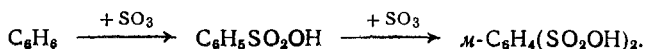
также протекает необратимо и относится к одной из самых экзотермических реакций органического синтеза ($-\Delta H_{298}^0 = 217$ кДж/моль).

Механизм первой стадии сульфирования ароматических углеводородов олеумом и их реакций со свободным SO_3 состоит в электрофильной атаке углеводорода молекулой SO_3 через промежуточные π и σ -комплексы:



Реакция имеет первый порядок по ArH и SO_3 и протекает практически моментально. Вследствие этого при гетерофазном процессе скорость зависит от диффузионных факторов и в значительной степени от интенсивности перемешивания и отвода большого количества выделяющегося тепла.

При использовании олеума и SO_3 , в отличие от сульфирования серной кислотой, протекает значительное число побочных реакций. Высокая активность этих агентов делает возможным вступление в ароматическое ядро второй сульфогруппы по типичной схеме последовательных превращений:



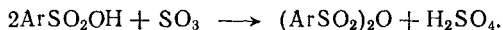
Это используют при целевом синтезе *m*-бензолдисульфокислоты и из нее резорцина, когда первую стадию ведут с помощью H_2SO_4 , а вторую под действием олеума.

При сульфировании олеумом и SO_3 образуется некоторое количество сульфонов:



Эта реакция особенно заметна при сульфировании бензола, но для алкилбензолов она наблюдается в незначительной степени.

Другая побочная реакция состоит в образовании ангидридов сульфокислот, выход которых растет при избытке SO_3 :



При действии небольшого количества воды можно превратить ангидриды в целевые сульфокислоты.

Описанные побочные реакции, а также окислительные превращения и деструкцию алкильных групп под действием SO_3 ограничивают оптимальным соотношением реагентов, способом их смешения и главным образом температурой, которая при сульфировании олеумом и SO_3 обычно изменяется от -10 до $40-60^\circ\text{C}$.

Технология процесса. При сульфировании ароматических соединений одной из основных проблем является более полное использование сульфлирующего агента с устранением его отходов в виде разбавленной кислоты или солей. Наличие последних в сульфомассе, кроме того, усложняет технологию, требуя отделения целевого продукта.

При сульфировании серной кислотой эта проблема наиболее просто решается для достаточно летучих ароматических углеводородов, когда образующуюся воду можно отгонять в виде азеотропной смеси с непревращенным углеводородом. Этот метод, получивший название сульфирования «в пара́х», особенно широко применяется для сульфирования бензола и толуола. Он рекомендуется и для сульфирования высококипящих соединений, но с введением третьего агента, с которым вода уходит в виде азеотропной смеси. Иногда вода удаляется и без такого агента — если процесс ведут при достаточно высокой температуре или в вакууме.

Сульфирование серной кислотой «в пара́х» обычно проводится при более высокой температуре ($160-180^\circ\text{C}$), необходимой для эффективного удаления воды. Этот процесс можно осуществить периодическим или непрерывным методом. Схема реакционного узла для непрерывного сульфирования бензола «в пара́х» приведена на рис. 93.

Свежий и оборотный бензол испаряют и перегревают в аппарате 5 и подают в реактор 1 через барботер. Серная кислота (в виде купоросного масла с $90-93\%$ -й H_2SO_4) непрерывно поступает в тот же реактор. Он не имеет ни поверхностей теплообмена, ни мешалки (их функции выполняют барботирую-

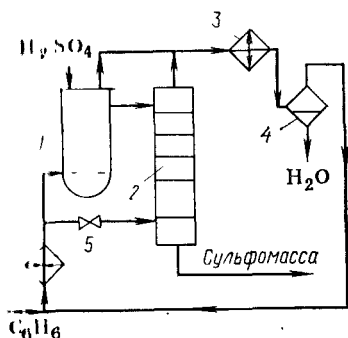


Рис. 93. Схема сульфирования бензола «в парах»:

1, 2 — реакторы; 3 — холодильник-конденсатор; 4 — сепаратор; 5 — испаритель

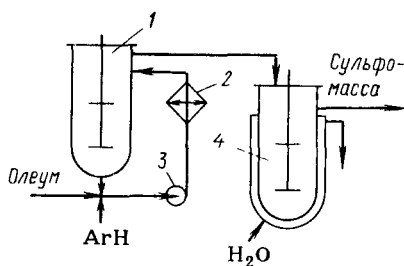


Рис. 94. Реакционный узел для сульфирования олеумом:

1, 4 — реакторы; 2 — выносной холодильник; 3 — насос

ще через реакционную массу пары бензола, подаваемые в 4–6-кратном избытке). Жидкость из реактора 1 перетекает в реактор 2, в низ которого также поступают пары бензола, движущиеся противотоком к жидкости. Колонна имеет колпачковые тарелки, на которых в слое реакционной массы происходит сульфирование. Состав сульфомассы при движении ее сверху вниз изменяется: она все более обогащается бензолсульфокислотой и обедняется серной кислотой. Из куба реактора 2 сульфомасса направляется на дальнейшую переработку. Пары бензола из аппаратов 1 и 2 вместе с захваченными ими парами воды конденсируются в холодильнике-конденсаторе 3, а конденсат разделяется в сепараторе 4 на водный и бензольный слой. Бензольный слой после предварительной нейтрализации (на схеме не показана) возвращают в процесс.

Другой способ более полного использования SO_3 состоит в применении олеума для сульфирования ароматических соединений. Олеум имеет высокое начальное содержание SO_3 , и, согласно формуле на стр. 316, его расход на сульфирование и образование отхода H_2SO_4 на единицу количества продукта ниже, чем при использовании серной кислоты.

Сульфирование олеумом нередко проводят периодическим способом, постепенно добавляя к олеуму при перемешивании и охлаждении ароматический углеводород, но завершая реакцию при повышенной температуре. Непрерывный процесс сульфирования олеумом при синтезе ПАВ (рис. 94) осуществляют в каскаде из 3–4 реакторов с мешалками (на схеме изображены только два). В первом реакторе, снабженном выносным рассольным холодильником 2, ведут первую, наиболее экзотермичную, стадию почти полного исчерпания избыточного SO_3 , причем олеум и охлажденную реакционную массу смешивают на всасывающей линии насоса 3. Остальные реакторы работают

при охлаждении водой, но при постепенно повышающейся температуре, чтобы полнее использовать серную кислоту.

Вопрос экономии сульфлирующего агента наиболее радикально решается при использовании SO_3 . Существуют два варианта сульфирования ароматических соединений SO_3 . Первый применим для малолетучих веществ и заключается в сульфировании парами SO_3 , разбавленными воздухом. По условиям реакции и типу реакторов (см. рис. 91, б, в и г) процесс аналогичен сульфированию спиртов и олефинов этим же агентом. Второй вариант состоит в проведении реакции в жидком диоксиде серы, в котором растворимы как SO_3 , так и ароматический углеводород. При температуре кипения жидкого диоксида серы, равной -10°C , процесс протекает в мягких гомогенных условиях, причем тепло реакции снимают за счет испарения SO_2 ; этим обеспечивается отсутствие перегревов и снижается роль побочных реакций. При таком способе сульфирования применяют такой же реактор, как для сульфатирования спиртов хлорсульфоновой кислотой (см. рис. 91, а).

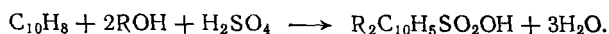
ПАВ типа алкиларенсульфонатов имеют алкильную группу, связанную с ароматическим ядром (гидрофобная часть), и гидрофильную сульфонатную группу SO_2ONa . Их подразделяют на два вида: 1) нефтяные сульфонаты, получаемые сульфированием нефтяных фракций, содержащих алкилароматические углеводороды; 2) синтетические сульфонаты.

Нефтяные алкиларенсульфонаты получают при обработке различных нефтяных фракций олеумом. Нередко они образуются попутно при деароматизации смазочных масел олеумом. Алкилароматические углеводороды, содержащиеся в нефтяных маслах, разнообразны по строению (по длине и числу алкильных групп и наличию конденсированных ядер), поэтому полученные из них сульфонаты являются сложной смесью веществ. В зависимости от средней молекулярной массы исходного масла сульфокислоты могут быть водо- или маслорастворимыми.

Нефтяные сульфонаты имеют более низкую поверхностную активность, чем синтетические, но зато дешевле последних. Они обладают запахом (от примеси масел) и окрашены (иногда вплоть до черного цвета). Поэтому их применение для приготовления моющих средств ограничено, но они широко используются как вязкостные присадки к маслам, как эмульгаторы и деэмульгаторы в нефтяной промышленности, как флотационные агенты и т. д.

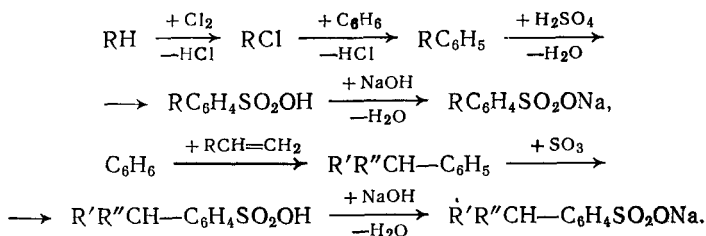
Синтетические алкиларенсульфонаты (сульфонолы) являются основными синтетическими моющими веществами, составляющими около 50 % их общей продукции. Первый известный продукт этого рода — некаль — получали, обрабатывая нафталин изопропанолом (или изобутанолом) и серной кислотой. Серная кислота выполняет одновременно роль и катали-

тетрамера алкилирования и сульфорирующего агента, причем в ядро входят в среднем две алкильные группы:



Ввиду низкой поверхностной активности продуктов типа некилей были исследованы возможности синтеза поверхностно-активных веществ из бензола путем его алкилирования и сульфирования. Оказалось, что поверхностно-активные свойства полученных алкиларенсульфонатов существенно зависят от строения алкильной цепи. Так, при 1-положении фенилсульфонатной группы и прямой алкильной цепи максимальные моющие свойства наблюдаются при 11—14 углеродных атомах в алкильной группе. Имеет значение и положение фенилсульфонатной группы и алифатической углеродной цепи. Например, из додецилбензолсульфонатов с прямой цепью углеродных атомов в алкильной группе лучшие моющие свойства имеют 2- и особенно 3-изомеры, а при удалении заместителя к середине цепи качество их снижается. Разветвление алкильной группы при одинаковой ее длине ведет к снижению поверхностно-активных свойств; такое же влияние оказывает наличие двух алкильных групп в ядре.

Исходя из этих данных, для синтеза алкиларенсульфонатов применяют алкилбензолы с алкильной группой C_{10} — C_{16} , лучше всего C_{11} — C_{14} . Из-за проблемы биохимической разлагаемости алкильная группа должна быть минимально разветвленной, а применение додецилбензолсульфонатов, получаемых из тетрамера пропилена, в большинстве стран уже запрещено. В настоящее время в качестве источника алкильной группы наиболее перспективно использовать узкую керосиновую фракцию парафинистых нефтей, мягкий парафин, выделенный из фракций с помощью карбамида или цеолитов, а также *n*-олефины с концевым (α -олефины) или внутренним положением двойной связи, полученные крекингом твердого парафина, алюминийорганическим синтезом или дегидрированием мягкого парафина. При использовании парафинов весь процесс складывается из хлорирования (глава 2), алкилирования бензола алкилхлоридом (глава 4) и сульфирования с последующей нейтрализацией; в случае применения олефинов процесс состоит из алкилирования (глава 4), сульфирования и нейтрализации:

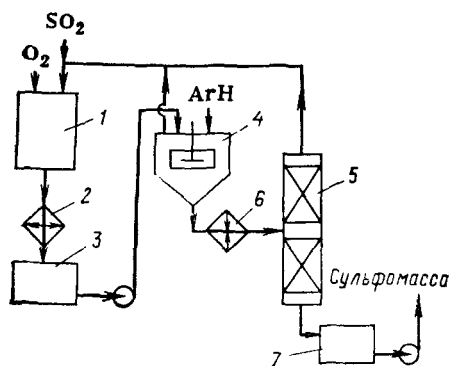


Полученный продукт представляет собой смесь сульфонов, имеющих алкильные группы разной длины. Кроме того, из-за изомеризирующего влияния AlCl_3 при алкилировании образуется смесь веществ, в которых фенилсульфонатная группа связана с различными вторичными атомами углерода алкильной группы.

Алкиларенсульфонаты — твердые кристаллические вещества. Когда алкильная цепь разветвлена, они хорошо растворяются в воде; спрямление и удлинение алкильной цепи ведет к снижению растворимости в воде и спиртах. Они почти бесцветны и не имеют запаха (последний появляется только у некоторых продуктов, не отделенных полностью от керосиновых фракций). Их применяют при изготовлении моющих композиций для стирки одежды и тканей, для мойки посуды, различной тары и шерсти, для отбеливания химических волокон и др.

При получении этих ПАВ стадию сульфирования долгое время осуществляли только олеумом — периодически или непрерывно по схеме, приведенной на рис. 94. Сульфомасса содержала серную кислоту, ее отделяли, разбавляя массу водой до получения 60—70 %-й H_2SO_4 , в которой алкиларенсульфокислота не растворима.

Теперь наиболее перспективны методы, основанные на применении SO_3 . Для сульфирования парами SO_3 , разбавленными воздухом, технологическая схема не отличается от рассмотренной раньше для сульфатирования спиртов. Для сульфирования SO_3 в растворе диоксида серы неполная схема процесса изображена на рис. 95. Это производство обычно комбинируют с частичным окислением SO_2 в SO_3 техническим кислородом в блоке 1. Продукты после охлаждения и конденсации в холодильнике 2 собирают в сборнике 3 в виде 10—15 %-го раствора SO_3 в жидком SO_2 . Этот раствор, а также раствор алкилароматического углеводорода в жидком SO_2 вводят на тарелку (стакан) реактора 4; он перетекает на стенку корпуса, и там в стекающей вниз пленке реакция завершается. Жидкость, выходящая из реактора, еще содержит 5—7 % SO_2 , и для удаления последнего ее подогревают и направляют в вакуумный испаритель 5, после чего она стекает в сборник 7 и поступает на дальнейшие стадии переработки (нейтрализация, смешение, сушка, расфасовка), которые выполняют так же, как показано на



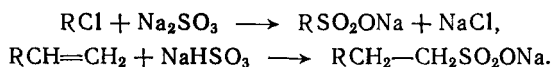
испаритель 5, после чего она стекает в сборник 7 и поступает на дальнейшие стадии переработки (нейтрализация, смешение, сушка, расфасовка), которые выполняют так же, как показано на

Рис. 95. Схема сульфирования в растворе жидкого диоксида серы
1 — блок окисления SO_2 в SO_3 , 2 — холодильник; 3, 7 — сборники; 4 — реактор; 5 — испаритель; 6 — подогреватель

рис. 92. Газообразный SO_2 с верха реактора и испарителя возвращаются в блок 1.

СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЕ И СУЛЬФООКИСЛЕНИЕ ПАРАФИНОВ. НАВ ТИПА АЛКАНСУЛЬФОНАТОВ

Серная кислота и ее производные не реагируют с парафинами, в отличие от олефинов и ароматических соединений. Поэтому для получения алкансульфокислот и их солей использовали другие реакции, например взаимодействие алкилхлоридов с сульфитом натрия, радикально-цепное присоединение гидросульфита натрия к олефинам, окисление меркаптанов и др.:

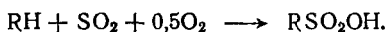


К 1940 г. были открыты две важные реакции насыщенных углеводородов — сульфохлорирование и сульфоокисление, занимающие для углеводородов этого класса такое же место, как действие серной кислоты и ее производных на ароматические соединения.

➤ Сульфохлорирование состоит во взаимодействии диоксида серы и хлора с парафином при облучении



Диоксид серы и кислород при облучении или в присутствии инициаторов радикально-цепных реакций образуют с парафинами сульфокислоты (реакция сульфоокисления):

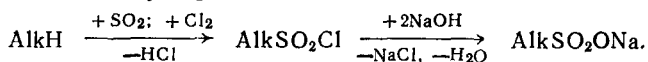


Благодаря этим процессам стало возможным получать сульфокислоты алифатического ряда путем замещения атомов водорода в парафинах.

Моющие вещества получают при нейтрализации соответственно сульфонилахлорида и сульфокислоты щелочью. Полученные алкансульфонаты по своим поверхностно-активным и моющим свойствам уступают алкилсульфатам и сульфонолам, особенно при их применении в жесткой воде. Чем ближе находится сульфонатная группа к концу углеродной цепи, тем лучше свойства продукта. Максимальной поверхностной активностью обладают сульфонаты с прямой цепью из 14—16 углеродных атомов, чем определяется выбор сырья (керосиновая фракция парафинистой нефти или мягкие парафины, выделенные при помощи цеолитов или карбамида). Вследствие клейкости и слабой кристалличности алкансульфонаты используются главным образом в виде водных растворов в качестве эмульгаторов, вспомогательных средств, жидких мыл и добавок к другим моющим веществам.

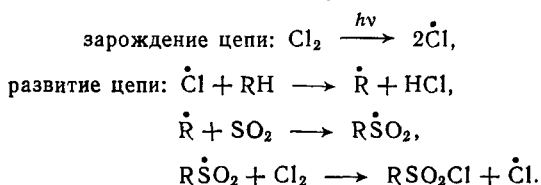
Сульфохлорирование парафинов

Реакцией сульфохлорирования, открытой в 1936 г. Ридом и Хопфом, получают поверхностно-активные вещества типа алкансульфонатов. Для этого сульфохлориды действием щелочи переводят в соли сульфокислот:



Алифатические сульфонилхлориды — весьма реакционноспособные вещества, пригодные для синтеза ряда ценных продуктов. Они реагируют со спиртами, фенолами, аминами и дают сложные эфиры и амиды ($\text{RSO}_2\text{OR}'$, $\text{RSO}_2\text{NHR}'$), которые находят применение в качестве пластификаторов и промежуточных продуктов. Сульфохлорирование полиэтилена дает каучукоподобный полимер, легко вулканизуемый диаминами.

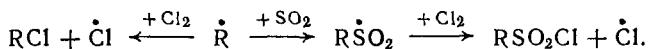
Основные закономерности реакции. Сульфохлорирование является сильно экзотермическим и необратимым процессом; его осуществляют путем барботирования газообразных диоксида серы и хлора через исходный реагент при облучении ультрафиолетовым светом. Аналогично хлорированию парафинов реакция протекает по следующему механизму:



По имеющимся данным, квантовый выход достигает 2000.

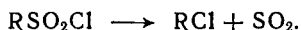
Чтобы избежать ингибирования реакции кислородом, при сульфохлорировании необходимо пользоваться газом, полученным испарением жидкого хлора. Кроме того, предъявляются дополнительные требования к качеству органического сырья: оно не должно содержать серосодержащих и других примесей, оказывающих ингибирующее действие.

Одной из побочных реакций при сульфохлорировании является параллельное фотохимическое хлорирование исходных реагентов с образованием хлорпроизводных:



Очевидно, что подавлению хлорирования способствует избыток диоксида серы по отношению к хлору. В случае углеводородов с прямой цепью уже при мольном отношении $\text{SO}_2 : \text{Cl}_2 = 1,1 : 1$ доля реакции хлорирования составляет 3—5 %, что вполне приемлемо для промышленной практики. Олефины и ароматические углеводороды при сульфохлорировании преимущественно хлорируются. Поэтому их примеси к исходному сырью недопустимы, и сырье нужно подвергать соответствующей очистке.

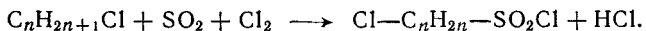
Некоторая часть хлорпроизводных получается также за счет сульфирования сульфонилхлоридов с выделением диоксида серы:



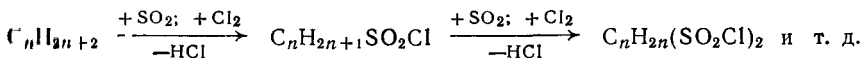
Этому разложению способствует повышенная температура, вследствие чего при сульфохлорировании ее ограничивают величиной 30—35 °С.

Относительная реакционная способность различных атомов водорода при сульфохлорировании иная, чем при хлорировании, по видимому, из-за пространственных затруднений при подходе молекулы диоксида серы к третичному алкильному радикалу: *втор > перв- > трет-*. Это приводит к тому, что при сульфохлорировании изопарафинов доля побочной реакции хлорирования значительно повышается. В случае *n*-парафинов C_{12} — C_{18} получают преимущественно вторичные сульфонилхлориды, в которых ClSO_2 -группа находится при любом из вторичных атомов углерода.

Образующиеся хлорпроизводные также могут сульфохлорироваться. Вследствие этого при сульфохлорировании углеводородов, особенно с их рециркуляцией, когда постепенно накапливаются хлорпроизводные, побочно появляются хлорсульфонилхлориды:



Сульфохлорирование, как и хлорирование парафинов, принадлежит к типу последовательно-параллельных процессов. Образовавшийся вначале моноссульфонилхлорид подвергается дальнейшему замещению, при котором получается дисульфонилхлорид и т. д.:



Вторая стадия протекает медленнее первой, так как хлорсульфонильная группа снижает способность к дальнейшему замещению. Вследствие этого максимальное содержание моноссульфонилхлорида в реакционной массе довольно высоко и достигает 50 % (мол.). При этом состав продуктов зависит, как и в других аналогичных случаях, от соотношения исходных реагентов, т. е. от отношения SO_2 (или Cl_2) к RH , или, другими словами, от относительных количеств хлорсульфонильных групп и исходных молекул углеводорода в реакционной массе. Следовательно, для получения моноссульфонилхлорида нужен избыток углеводорода, а в реакционной массе допускается накопление только ограниченного количества сульфонилхлоридов. Непроорегировавший углеводород после его отделения от продуктов реакции возвращают на сульфохлорирование. Необходимость такой процедуры вызвана малой поверхностной активностью дисульфонов и экономией в расходе сырья. В промышленной практике реакцию чаще всего ведут до накопления

30 % (масс.) сульфонилхлоридов с рециркуляцией 70 % (масс.) нейтрального масла. При этом сульфонилхлориды содержат около 94 % (масс.) моно- и 6 % (масс.) дизамещенных соединений.

Технология получения алкансульфонатов. По технологии у реакции сульфохлорирования имеется много сходства с жидкофазным радикально-цепным хлорированием парафинов (глава 2). Процесс осуществляют главным образом фотохимическим способом в колонных аппаратах, снабженных по всей высоте устройствами для облучения смеси ртутно-кварцевыми лампами. Проверен и радиационно-химический метод с γ -облучением источником ^{60}Co . При непрерывном производстве часто применяют единичную барботажную колонну, хотя из-за развития обратного перемешивания при барботировании газа в таком аппарате несколько ухудшается состав реакционной смеси. Предложено проводить процесс и в каскаде барботажных аппаратов или в секционированной колонне с тарелками.

Технологическая схема производства алкансульфонатов способом фотохимического сульфохлорирования изображена на рис. 96. Хлор, полученный испарением жидкого хлора, и газообразный SO_2 в 5 %-м избытке по отношению к Cl_2 подают в низ сульфохлоратора 1 через распределительные трубы; они барботируют через слой жидкости, заполняющей колонну. Туда же вводят свежую парафиновую фракцию и непревращенный углеводород, отделенный от продукта. Тепло реакции снимается в выносном холодильнике 2, через который реакционную смесь прокачивают насосом 3. Отходящие из колонны газы состоят из HCl и

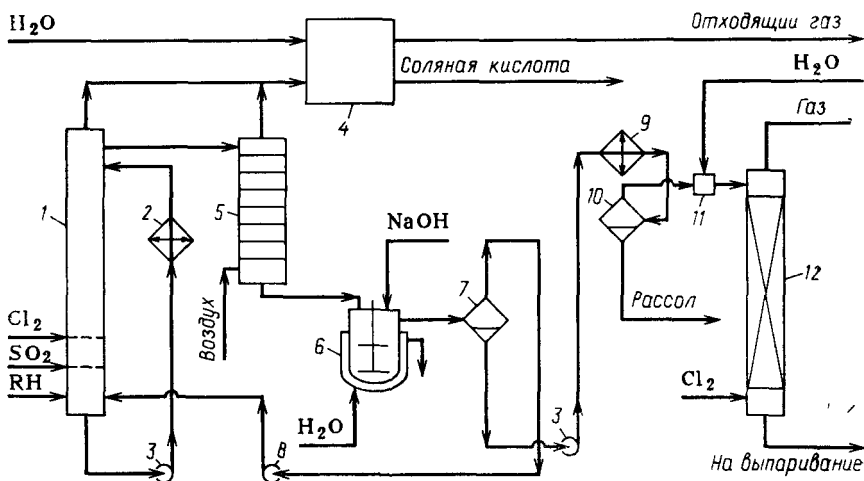


Рис. 96. Технологическая схема производства алкансульфонатов фотохимическим сульфохлорированием:

1 — сульфохлоратор; 2, 9 — холодильники; 3, 8 — насосы; 4 — блок улавливания HCl и очистки отходящих газов; 5 — отдувочный аппарат; 6 — нейтрализатор; 7, 10 — сепараторы; 11 — смеситель; 12 — колонна отбеливания

непревращенного SO_2 . Они поступают в блок очистки 4, выполненный так же, как в процессах хлорирования; в нем HCl поглощают водой с получением концентрированной соляной кислоты, и затем осуществляют санитарную очистку газа в щелочном скруббере.

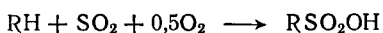
Полученная смесь из сульфохлоратора через боковой переключатель поступает в отдувочный аппарат 5, где из нее током воздуха удаляют растворившиеся HCl и SO_2 . Затем смесь нейтрализуют водным раствором щелочи при $\approx 100^\circ\text{C}$ в нейтрализаторе 6 и отстаивают в сепараторе 7. Верхний слой содержит непревращенные углеводороды и небольшое количество алкилхлоридов, которые насосом 8 возвращают на сульфохлорирование.

Водный раствор, собирающийся в нижней части сепаратора 7, охлаждают в холодильнике 9 до $5\text{--}10^\circ\text{C}$ и отстаивают в сепараторе 10. При указанной температуре и определенном количестве воды в смеси происходит «высаливание» алкансульфонатов из раствора, и они собираются вверху в виде клейстера. Нижний слой водного раствора поваренной соли (рассол) еще содержит до 20 % алкансульфонатов, которые приходится экстрагировать спиртом.

Клейстер алкансульфонатов из сепаратора 10 разбавляют водой до 20 %-й концентрации в смесителе 11 и отбеливают хлором в колонне 12. Раствор поступает затем на вакуум-выпаривание, при котором получают готовый продукт в виде 50—60 %-го раствора алкансульфонатов в воде.

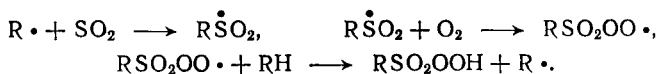
Сульфоокисление парафинов

Основные закономерности реакции. Реакция сульфоокисления, открытая в 1940 г. Платцем, протекает по уравнению



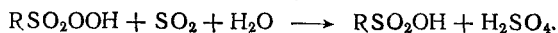
и является необратимой и сильно экзотермической. Она ускоряется под влиянием облучения или инициаторов радикальных процессов, что определенно указывает на ее свободно-радикальный механизм. В этом отношении имеется много сходства с реакциями сульфохлорирования и окисления.

Свободный радикал, образовавшийся при зарождении цепи, начинает цепь превращений, состоящую из следующих элементарных стадий:

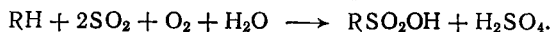


При этом промежуточно образуются алкилсульфопероксидный радикал и алкилсульфогидропероксид. Последний достаточно стабилен при температуре реакции, и без введения посторонних веществ является ее конечным продуктом. При введении в реакционную смесь воды (водно-световой метод)

алкилсульфогидропероксид окисляет SO_2 в серную кислоту, сам превращаясь в сульфокислоту:



Следовательно, суммарное уравнение реакции таково:

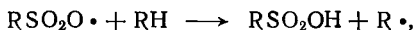
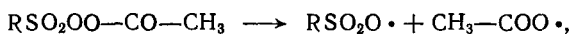


Реакция с высшими парафинами отличается малой длиной цепи (5—10) в отличие от сульфохлорирования, где длина цепи достигает нескольких тысяч. Это требует значительных затрат на облучение.

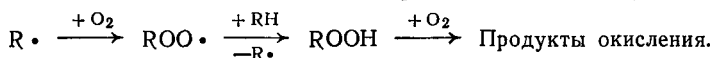
Другой метод проведения сульфоокисления был разработан с целью снижения расхода диоксида серы и использования пероксидных соединений для иницирования реакции. Весь процесс разделяется на две стадии. На первой сульфоокисление проводят при облучении в безводной среде, но в присутствии уксусного ангидрида, связывающего алкилсульфогидропероксид в довольно стабильный к разложению ацетилсульфопероксид:



Вторая стадия идет без облучения и при более высокой температуре, при которой ацетилсульфопероксид становится способным иницировать радикально-цепной процесс сульфоокисления:



При любом из указанных методов протекает побочная реакция окисления, поскольку свободный радикал может взаимодействовать не только с диоксидом серы, но и с кислородом:



Для углеводородов с прямой цепью доля побочного процесса окисления незначительна, но у изопарафинов и ароматических соединений с боковыми цепями она возрастает. Это объясняется тем, что реакционная способность различных атомов водорода при сульфоокислении изменяется так же, как для сульфохлорирования: *втор- > перв- > трет-*, а окисление, наоборот, быстрее всего происходит при третичном атоме углерода. Поэтому изопарафины, а также олефины и ароматические углеводороды препятствуют сульфоокислению. В случае *n*-парафинов C_{12} — C_{18} , как при сульфохлорировании, образуется смесь с равновероятным расположением сульфогруппы при всех вторичных атомах углерода.

Технология процессов сульфоокисления. При водно-световом методе процесс ведут в одну стадию при 25—30 °С, непрерывно облучая реакционную массу ультрафиолетовым светом и экстрагируя серную кислоту и сульфокислоту водой. Реактор

представляет собой пустотелую колонну, снабженную устройствами для облучения и выносным холодильником. В низ ее через барботер подают диоксид серы и кислород, а в верхнюю часть непрерывно поступают исходное сырье и вода. Эмульсию разделяют на два слоя в сепараторе, откуда углеводород снова идет на реакцию, а водный раствор серной и сульфокислот — на дальнейшую переработку. Сульфокислоты C_{12} — C_{20} не растворяются в водном растворе серной кислоты, и их можно разделить отстаиванием. После этого жидкие сульфокислоты подают на нейтрализацию и упаривают водный раствор их солей до получения примерно 50 %-й пастообразной смеси алкансульфоната с водой.

При двухстадийном процессе с участием уксусного ангидрида реакцию ведут в двух разных аппаратах. В первом используют фотохимическое инициирование, причем в реакционную массу вводят уксусный ангидрид и поддерживают температуру 40°C , при которой образуется ацетилсульфопероксид. Второй этап осуществляют при 60°C в другом аппарате, куда поступают реакционная масса из первого реактора и смесь диоксида серы с кислородом.

Оба метода получения алкансульфонатов (реакциями сульфохлорирования и сульфоокисления) имеют свои достоинства и недостатки. При первом расходуется много щелочи и хлора, который теряется в виде трудно используемых отходов. В этом отношении сульфоокисление более выгодно, но зато при нем растет потребление диоксида серы и побочно образуется серная кислота, а при двухстадийном процессе требуется дополнительно уксусный ангидрид (≈ 90 кг на 1 т сульфоната). Все сказанное привело к тому, что процессы сульфохлорирования и сульфоокисления получили примерно одинаковое распространение в промышленности. Из-за отмеченных недостатков и пониженных моющих свойств получаемых алкансульфонатов оба метода имеют сравнительно небольшое значение — на них приходится лишь 3—5 % от общего производства анионоактивных ПАВ.

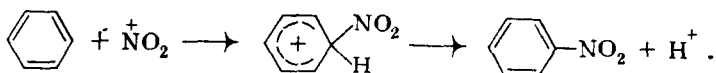
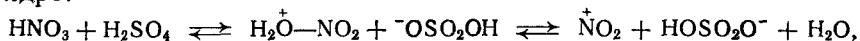
НИТРОВАНИЕ

Нитрогруппа может быть введена в органические соединения различными методами, зависящими от класса исходных углеводородов. В промышленности главное значение имеют следующие: 1) нитрование в ароматическое ядро; 2) нитрование насыщенных углеводородов.

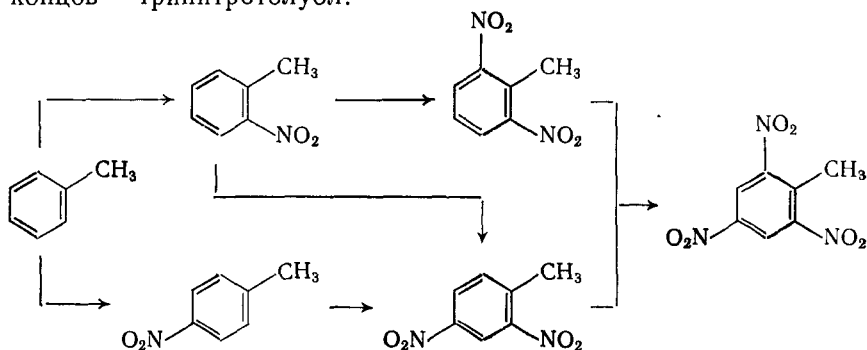
Нитрование ароматических соединений

Нитрование ароматических соединений чаще всего осуществляется смесью азотной и серной кислот. Последняя одновременно является катализатором, водоотнимающим средством и

веществом, способствующим более полному использованию азотной кислоты и препятствующим окислительным процессам. В нитрующей смеси происходит кислотно-основное взаимодействие, которое ведет к образованию очень активного нитрующего агента — иона нитрония NO_2^+ , атакующего ароматическое ядро:



Влияние заместителей на реакционную способность ароматического ядра и ориентацию вступающей нитрогруппы такое же, как при других реакциях электрофильного замещения в ароматическое ядро. Ввиду значительного дезактивирующего влияния нитрогруппы каждая последующая стадия нитрования протекает значительно медленнее предыдущей [$k_n/k_{n-1} \ll 1$]. Поэтому реакцию можно осуществить с высоким выходом любого из продуктов последовательно-параллельного замещения (моно-, ди- или тринитропроизводных), подбирая нитрующий агент и температуру. Так, при нитровании толуола вначале в более мягких условиях (40°C) образуются мононитротолуолы (смесь 58—59 % *орто*-, 4—5 % *мета*- и 36—39 % *пара*-изомеров), которые затем в более жестких условиях (70 — 80°C) дают динитротолуолы (смесь в основном 2,4- и 2,6-изомеров) и в конце концов — тринитротолуол:



Условия реакции, определяемые в основном температурой процесса и нитрующей способностью серно-азотной смеси, зависят от реакционной способности ароматического соединения. Нитрующая способность исходной смеси кислот определяется концентрациями в ней серной кислоты $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, азотной кислоты C_{HNO_3} и воды. Для количественной оценки нитрующей способности исходной смеси кислот пользуются фактором нитрующей активности (ф. н. а.):

$$\text{ф. н. а.} = \text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \frac{140}{140 - \text{C}_{\text{HNO}_3}}.$$

В этой формуле дробь характеризует степень возрастания концентрации серной кислоты после израсходования всей HNO_3 и выделения соответствующего количества H_2O :

$$\frac{140}{140 - C_{\text{HNO}_3}} = \frac{100}{100 - C_{\text{HNO}_3} + 18C_{\text{HNO}_3}/63} = \frac{100}{100 - 0,714C_{\text{HNO}_3}},$$

где 18 и 63 — молекулярные массы воды и азотной кислоты.

Следовательно, ф. н. а. численно равен концентрации отрабатанной H_2SO_4 при условии полного использования HNO_3 . При этом для нитрования каждого ароматического соединения имеется свое предельное значение ф. н. а., тем более высокое, чем ниже реакционная способность этого соединения (сравн. с л. сульфирования). В действительности берут некоторый избыток HNO_3 , что вызвано стремлением к интенсификации процесса и более полному превращению ароматического соединения. Естественно, что степень использования азотной кислоты оказывается в таком случае ниже 100 %. Так, в предыдущем примере нитрования толуола ф. н. а. на первой стадии должен быть равен 70, на второй 82, а для дальнейшего превращения в тринитротолуол даже 93. При указанных условиях степень использования азотной кислоты достигает соответственно 96, 90 и 50—60 %. Аналогично этому бензол последовательно нитруется в нитробензол (ф. н. а. = 70; 65—70 °C), а последний — в м-динитробензол (ф. н. а. = 88; 80—90 °C).

Нитрование ароматических соединений является необратимой и весьма экзотермической реакцией (≈ 151 кДж на одну нитрогруппу). Как и при сульфировании, тепловой эффект возрастает из-за разбавления нитрующей смеси выделяющейся водой и меняется в зависимости от концентрации серной кислоты.

При нитровании углеводов или хлорпроизводных реакционная масса состоит из двух несмешивающихся жидкостей. Во избежание местных перегревов и побочных реакций окисления необходимо интенсивное охлаждение и перемешивание, что одновременно способствует ускорению процесса. Его обычно проводят в каскаде реакторов с мешалками; после каждого аппарата установлен сепаратор для отделения органической фазы от нитрующей смеси. При этом свежую нитрующую смесь (или углеводород) подают в последний реактор, где необходимы наиболее жесткие условия для исчерпывающего нитрования исходного вещества. Отработанные кислоты из этого реактора отделяют и направляют в предыдущий аппарат и т. д.; так совершается противоток нитрующей смеси по отношению к органическому реагенту (рис. 97).

Ароматические нитросоединения играют важную роль как взрывчатые вещества и промежуточные продукты для получения главным образом аминов (анилин из нитробензола, толуидины из мононитротолуола, м-фенилендиамин и м-толуилендиамин из динитробензола и динитротолуола). Нитрофенолы

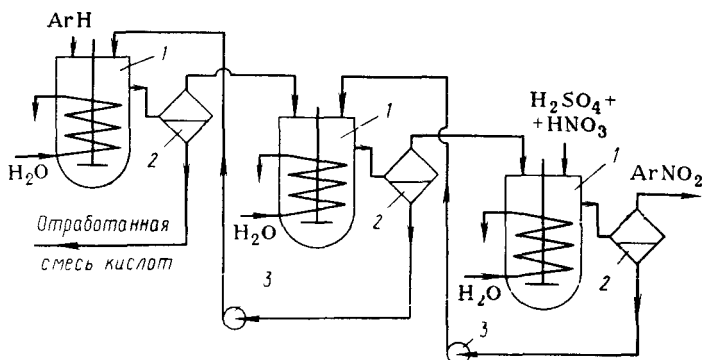
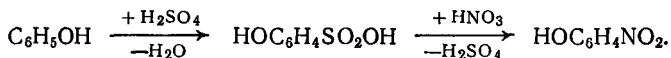


Рис 97 Реакционный узел для нитрования ароматических соединений
1 — нитраторы, 2 — сепараторы, 3 — насосы

обычно получают через стадию сульфирования (сами фенолы легко окисляются азотной кислотой):

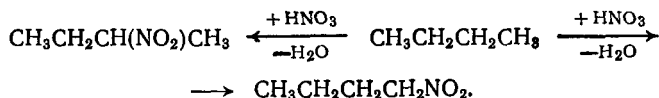


Нитрофенолы применяют для ряда синтезов, в том числе в производстве средств защиты растений, обладающих высокой инсектицидной активностью. Так, упоминавшиеся ранее фосфорорганические препараты тиофос и метафос содержат *n*-нитрофеноксигруппу.

Нитрование парафинов

Нитрование парафинов было впервые осуществлено М. И. Коноваловым в конце XIX в. В дальнейшем практическое значение получили следующие методы нитрования парафинов: 1) в газовой фазе при 350—500 °С с помощью 40—70 %-й HNO_3 ; 2) в жидкой фазе при 100—200 °С с 50—70 %-й HNO_3 ; 3) в жидкой или газовой фазе диоксидом азота.

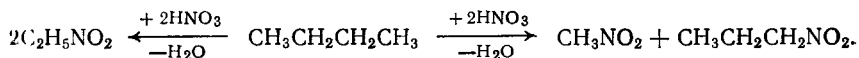
При нитровании парафинов, как и в процессах их хлорирования, нитрогруппа вступает в любое положение в исходном углеводороде, замещая атомы водорода при различных углеродных атомах; их реакционная способность изменяется в том же порядке, что и при хлорировании парафинов: *трет-* > *втор-* > *перв-*. Повышение температуры ведет к выравниванию реакционной способности, но в любом случае (когда это возможно исходя из строения исходного углеводорода) образуется смесь изомерных нитропарафинов, причем изомеризации углеродного скелета не происходит:



Нитрогруппа сильно препятствует дальнейшему замещению, поэтому при газофазном нитровании, которое всегда осуществляют с избытком углеводорода (от 3:1 до 10:1), динитропроизводные не образуются. Однако в случае жидкофазного нитрования моонитросоединение растворяется в азотной кислоте значительно лучше, чем исходный углеводород, и наблюдается образование динитропроизводных. При этом вторая нитрогруппа выступает или в положении, удаленные от первой, или к тому же углеродному атому, у которого уже находится нитрогруппа. Следовательно, подобно хлорированию, дезактивируются главным образом атомы водорода у соседних углеродных атомов. Вследствие этого из 2-нитропропана можно с хорошим выходом получить 2,2-динитропропан:



В процессах высокотемпературного газофазного нитрования парафинов всегда получают также низшие нитропарафины, образующиеся в результате деструкции углеродной цепи. Состав их соответствует расщеплению любой С—С-связи в исходной молекуле:



Этот процесс можно назвать деструктивным нитрованием. Для разветвленных углеводородов он наблюдается в меньшей степени, чем для парафинов с прямой цепью, но удлинение цепи при прочих равных условиях способствует более значительной деструкции при нитровании. Так, в результате реакций парафинов с азотной кислотой при 420 °С получают следующие количества низших нитропарафинов: из *n*-бутана 32 %, из *n*-пентана 42 %, из изопентана 38 %, из 2,2-диметилпропана 27 %. Понижение температуры приводит к уменьшению доли деструктивного нитрования. Поэтому при жидкофазных реакциях низшие нитропарафины, как правило, не образуются. Например, нитрование пропана азотной кислотой дает следующие суммарные количества нитрометана и нитроэтана (в % от суммы нитропарафинов): 35 % при 430—450 °С, 39 % при 505—510 °С, 57 % при 590—595 °С.

Главной нежелательной реакцией во всех процессах нитрования является окисление парафинов азотной кислотой или диоксидом азота. Вследствие этого выход по азотной кислоте довольно низкий — большей частью 50—80 %. В продуктах окисления обнаружены альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты, оксид и диоксид углерода и др. С другой стороны, за счет восстановления нитрующего агента получают низшие оксиды азота и даже свободный азот. При нитровании циклопарафинов, например циклогексана, среди продуктов окисления получены также дикарбоновые кислоты, а именно адипиновая, глутаровая и янтарная, образовавшиеся за счет окислительной деструкции

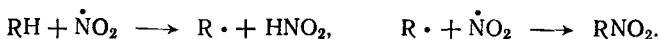
цикла. Окислительные процессы усиливаются с повышением температуры. Поэтому для каждого углеводорода имеется оптимальная температура нитрования, дающая лучший выход нитросоединений. При нитровании диоксидом азота эта температура ниже, чем при использовании азотной кислоты.

Сравнение азотной кислоты и диоксида азота как нитрующих агентов при соответствующих оптимальных температурах показывает, что в случае азотной кислоты выход нитропарафинов по азоту и образование олефинов, альдегидов и кетонов являются более высокими, чем с диоксидом азота, а выход нитропарафинов по исходному углеводороду и образование оксидов углерода — более низкими. При использовании HNO_3 снижается также время контакта, необходимое для достаточно полного завершения процесса.

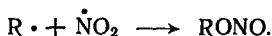
Реакция нитрования парафинов относится к свободно-радикальным процессам. Свободные радикалы возникают за счет гомолитического расщепления азотной кислоты и последующего взаимодействия образовавшихся частиц с углеводородом:



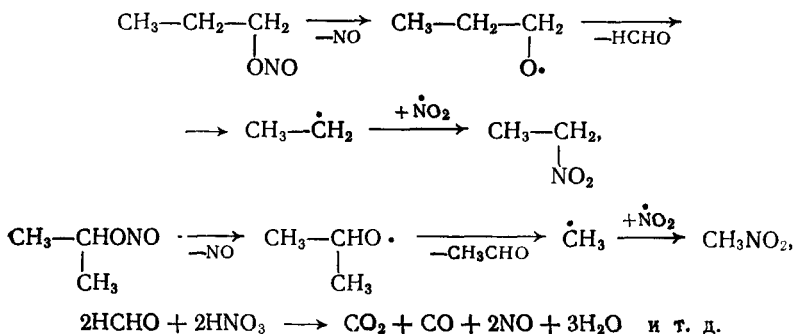
Диоксид азота, выделившийся при первой из реакций или тот, что используется в качестве нитрующего агента, также способен реагировать с углеводородом, отрывая от него атом водорода (это объясняется строением диоксида азота, имеющего неспаренный электрон). Основная реакция нитрования протекает путем взаимодействия свободных радикалов с диоксидом азота, что не позволяет развиваться цепному процессу:



Процессы деструктивного нитрования и окисления обусловлены образованием азотистой кислоты, а также образованием нитритов:

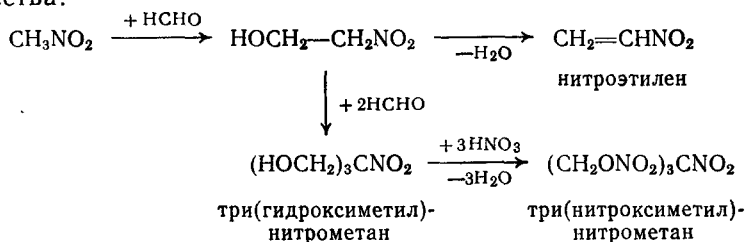


Дальнейшая цепь превращений при деструктивном нитровании пропана может быть изображена так:



Технология процессов. Из реакций газофазного нитрования парафинов промышленное значение получил процесс нитрования пропана 40—70 %-й азотной кислотой. Оптимальная температура составляет 400—450°C при времени контакта 0,5—2 с и давлении 0,5—1 МПа; мольное отношение пропана к азотной кислоте около 5:1. Смесь получаемых нитропарафинов содержит 25 % нитрометана (т. кип. 101,2°C), 10 % нитроэтана (т. кип. 114°C), 25 % 1-нитропропана (т. кип. 131,6°C) и 40 % 2-нитропропана (т. кип. 120,3°C). Их можно разделить ректификацией.

Нитропарафины являются бесцветными жидкостями со слабым запахом. Они все шире применяются в качестве растворителей и приобрели большое значение как промежуточные продукты органического синтеза. Из них получают нитроспирты, аминоспирты, нитроолефины, ряд новых взрывчатых веществ [например, три(нитроксиметил)нитрометан] и другие ценные вещества:



Технологическая схема газозафазного нитрования пропана азотной кислотой изображена на рис. 98. Процесс осуществляется в цилиндрическом аппарате 2 адиабатического типа, не имеющем теплообменных устройств. Тепло реакции расходуется на нагревание исходного углеводорода и испарение азотной кислоты, которую впрыскивают в реакционное пространство через форсунки, расположенные в разных точках по высоте аппарата. Этим достигается большой избыток углеводорода по отношению к кислоте во всем объеме реактора, предотвращается возможность образования взрывоопасных смесей, перегревов и слишком глубокого окисления.

Подогретый пропан поступает в низ реактора. Продукты нитрования и окисления вместе с непрореагировавшим пропаном, который берут в значительном избытке, охлаждаются водой в холодильнике 3 и поступают в абсорбер 4 для улавливания продуктов окисления (альдегиды и кетоны) и конденсации нитросоединений. Абсорбер орошается водным раствором гидроксиламинхлорида, связывающего летучие карбонильные соединения в виде оксимов. Жидкость из куба абсорбера направляется в отпарную колонну 6, где нитропарафины, а также альдегиды и кетоны, образовавшиеся при гидролизе оксимов, отгоняются от абсорбента, который после охлаждения в теплообменнике 5 возвращают в абсорбер. Пары из отпарной колонны 6

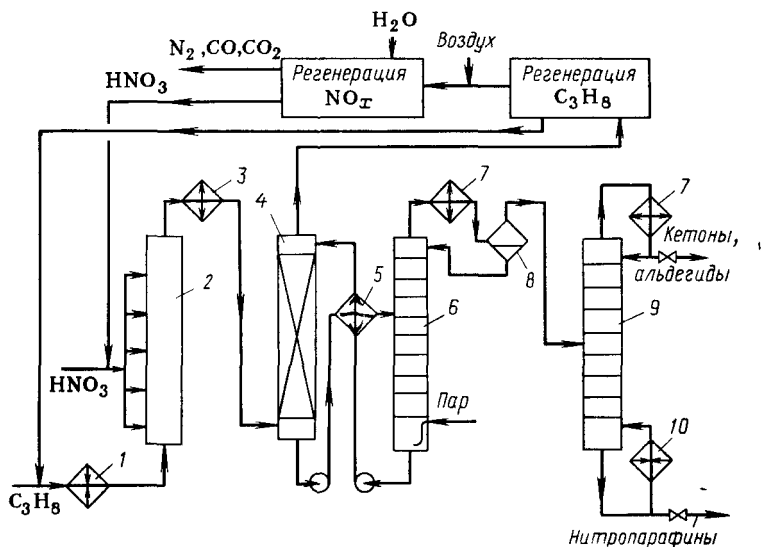


Рис. 98. Технологическая схема нитрования пропана:

1 — подогреватель; 2 — реактор; 3 — холодильник; 4 — абсорбер; 5 — теплообменник; 6 — отпарная колонна; 7 — конденсатор; 8 — сепаратор; 9 — ректификационная колонна, 10 — кипятильник

конденсируются в конденсаторе 7, а в сепараторе 8 разделяются на два слоя. Нижний, водный слой возвращают на верхнюю тарелку отпарной колонны, а верхний, органический слой направляют в ректификационную колонну 9. Там отгоняются легколетучие альдегиды и кетоны, а смесь нитропарафинов собирается в кубе колонны. Нитропарафины поступают на дальнейшую переработку, состоящую в их очистке и ректификации, при которой последовательно отгоняют воду, нитрометан, нитроэтан, 2-нитропропан и 1-нитропропан.

Экономичность процесса в значительной степени зависит от возможности регенерации пропана и оксидов азота, присутствующих в газах, уходящих из абсорбера. Эти газы содержат $\approx 85\%$ C_3H_8 и 10% NO . В системе регенерации пропан выделяют из смеси путем компримирования и охлаждения или абсорбции керосином, в котором нерастворимы другие компоненты (N_2 , CO , CO_2). К оставшемуся газу добавляют воздух, образовавшийся диоксид азота улавливают водой или разбавленной азотной кислотой. При этом оксиды азота превращают в азотную кислоту, а остаточный газ сбрасывают в атмосферу. Регенерированные пропан и азотную кислоту смешивают со свежими реагентами и возвращают в нитратор.

Производство нитропарафинов описанным методом является взрывоопасным. Кроме того, аппаратура подвергается действию сильноагрессивной азотной кислоты при высокой температуре, и для изготовления аппаратуры применяют легированную сталь,

ферросилид, титан и тантал (последний стоек к действию азотной кислоты при любых условиях).

Самым эффективным методом жидкофазного нитрования парафинов $>C_{10}$, кипящих выше $160-180^{\circ}C$, является нитрование парами азотной кислоты. В этом случае жидкий углеводород в реакторе барботажного типа нитруют при $130-220^{\circ}C$. В змеевик, погруженный в реакционную массу, непрерывно подают жидкую кислоту. При нагревании и испарении кислота поглощает тепло, выделяющееся во время реакции. Пары кислоты попадают затем в распределительное устройство и барботируют через реакционную массу, осуществляя нитрование углеводорода. Преимуществом этого метода является наличие в реакционном объеме только незначительного количества паров азотной кислоты, благодаря чему процесс безопасен и легко контролируется.

Для нитрования более низкокипящих углеводородов (C_6-C_9), если они в газовой фазе дают слишком много продуктов расщепления, имеются два жидкофазных метода. Оба они связаны с применением повышенного давления ($0,2-1$ МПа), необходимого для поддержания реакционной массы в жидком состоянии. При одном из них реакция проводится при помощи жидкого диоксида азота, который в отличие от азотной кислоты способен растворяться в углеводородах. Смесь пропускают через охлаждаемый трубчатый аппарат при $170-180^{\circ}C$ и времени контакта, измеряемом несколькими минутами. По другому методу нитрование осуществляют 50—70 %-й азотной кислотой при $120-180^{\circ}C$. Ввиду высокой экзотермичности процесса и гетерофазности реакционной массы, способствующих возникновению местных перегревов, необходимо интенсивное перемешивание или циркуляция жидкости и ее эффективное охлаждение. Процесс ускоряется при добавке диоксида азота, играющего, по-видимому, роль инициатора, генерирующего свободные радикалы.

Жидкофазным нитрованием 2-нитропропана получают 2,2-динитропропан, применяемый как добавка к дизельному топливу для повышения цетанового числа. На жидкофазном нитровании циклогексана в нитроциклогексан основан один из возможных способов получения капролактама (глава 9).

ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ

Практическое значение процессов окисления в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза трудно переоценить. Их первостепенную роль обусловили следующие причины.

1. Большая ценность соединений, получаемых окислением (спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и их ангидридов, α -оксидов, нитрилов и др.) и являющихся промежуточными продуктами органического синтеза, растворителями, мономерами и исходными веществами для производства полимерных материалов, пластификаторов и т. д.

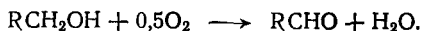
2. Широкое многообразие реакций окисления, к которым способны многие органические вещества, в том числе углеводороды всех классов. Это позволяет использовать процессы окисления для первичной переработки углеводородного сырья и производить на их основе большое число ценных веществ.

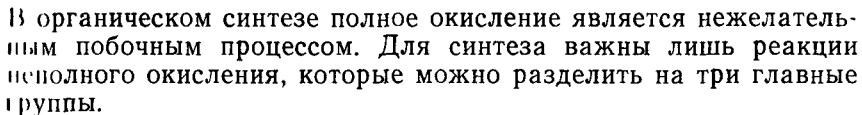
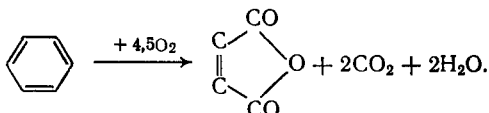
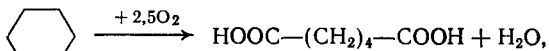
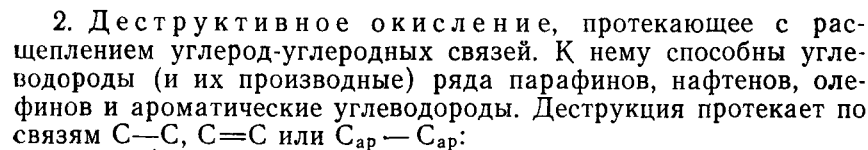
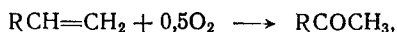
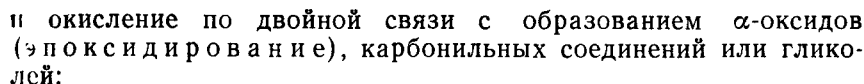
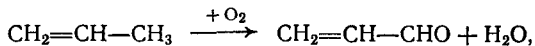
3. Доступность и низкая стоимость большинства окислителей, среди которых главное место занимает кислород воздуха. Это определяет более высокую экономичность синтеза некоторых продуктов методами окисления по сравнению с другими возможными методами их производства.

Изложенные причины привели к тому, что окислительные процессы получили большое распространение в органическом синтезе, часто заменяя другие, менее экономичные способы производства многих продуктов. Велики и масштабы развития этих процессов, что можно видеть из следующих данных по годовому производству в 1986 г. некоторых веществ в США (в млн. т): этиленоксида и терефталевой кислоты — по 3,0; фенола — 1,4, уксусной кислоты — 1,2, акрилонитрила — 1,0, винилацетата — 0,9; ацетона — 0,9, адипиновой кислоты — 0,65; малеинового ангидрида — 0,16; фталевого ангидрида — 0,4.

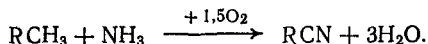
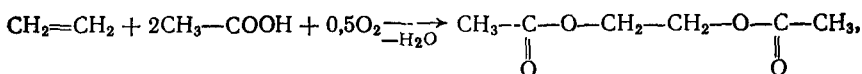
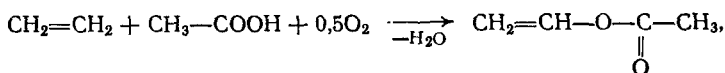
ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ

Определение и классификация реакций окисления. В органической химии дать определение реакций окисления не так просто. В отличие от неорганической химии они обычно не сопровождаются изменением валентности элементов. Общим их признаком не является также введение в молекулу атомов кислорода; последнее происходит и при других реакциях (гидролиз, гидратация), не имеющих отношения к окислению, и кроме того, есть реакции окисления, при которых число атомов кислорода в молекуле не изменяется, например:



$$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}.$$

$$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \begin{cases} \xrightarrow{+0,5\text{O}_2} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 \\ \xrightarrow{+\text{O}_2} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \end{cases} \begin{cases} \xrightarrow{+0,5\text{O}_2} \\ \xleftarrow{\quad} \end{cases}$$


3. Окисление, сопровождающееся связыванием молекул исходных реагентов (окислительная конденсация, или окислительное сочетание):



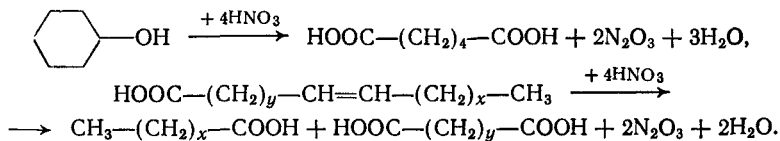
Последняя реакция называется окислительным аммонолизом.

Окислительные агенты и техника безопасности в процессах окисления. Если в лабораторной технике и при тонком органическом синтезе нередко применяют такие окислительные агенты, как перманганаты (в щелочной, нейтральной или кислой среде), дихроматы, триоксид хрома, пероксиды некоторых металлов (марганца, свинца, натрия), то в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза стараются пользоваться более дешевыми окислителями и лишь в отдельных случаях применяют агенты, способные к реакциям, не протекающим в присутствии других окислителей.

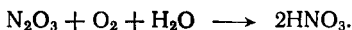
Молекулярный кислород (в виде воздуха, технического кислорода или даже азотокислородных смесей с небольшим содержанием O_2) является важнейшим из окислительных агентов. Его применяют для проведения большинства рассмотренных выше реакций окисления. Концентрированный кислород оказывает более сильное окисляющее действие, но его применение связано с дополнительными затратами на разделение воздуха. При окислении в газовой фазе, когда примесь азота затрудняет выделение продуктов или их рециркуляцию, используют и технический кислород. Меньшую скорость реакции при окислении воздухом компенсируют повышением температуры или увеличением общего давления, что ведет к росту парциального давления кислорода.

Азотная кислота (реже оксиды азота) служит вторым по масштабам применения окислительным агентом. Ее действие нередко сопровождается побочным нитрованием органического соединения, усиливающимся с повышением концентрации кислоты. По этой причине для окисления используют 40—60 % -ю HNO_3 . Азотная кислота как окислитель никогда не применяется для реакций с парафинами. Для нее наиболее типичны реакции деструктивного окисления циклических соединений и веществ с ненасыщенными связями, идущие с участием HNO_3 с лучшим

выходом, чем при окислении кислородом:



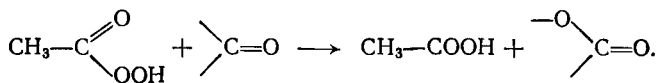
При окислении азотной кислотой она раскисляется до оксидов азота (NO или N_2O_3). Экономичность производства во многом зависит от возможности утилизации этих оксидов и регенерации непревращенной азотной кислоты. Первая задача решается окислением оксидов азота воздухом в водном или азотнокислом растворе с образованием азотной кислоты:



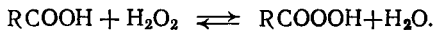
Пероксидные соединения, главным образом пероксид водорода и перуксусная кислота (а в последнее время — и гидропероксиды), получили применение как окислительные агенты в основном органическом и нефтехимическом синтезе сравнительно недавно. Ввиду относительной дороговизны их используют только для таких реакций, которые не протекают под влиянием молекулярного кислорода или азотной кислоты. Это относится прежде всего к процессам эпексидирования ненасыщенных соединений:



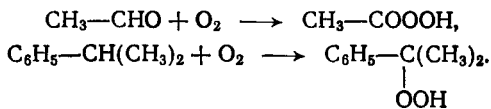
Меньшее значение имеет реакция пероксикислот с кетонами, ведущая к образованию сложных эфиров или лактонов (реакция Байера — Виллигера):



Пероксид водорода обычно применяют в виде 30 %-го водного раствора. Он дает с карбоновыми кислотами соответствующие пероксикислоты по реакции, аналогичной этерификации:

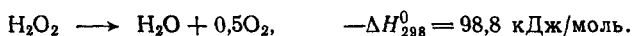


Пероксикислоты образуются, кроме того, при окислении альдегидов. Так, *перуксусная кислота* вырабатывается этим путем в промышленном масштабе, а гидропероксиды получают в промышленности окислением углеводов:



Техника безопасности в процессах окисления определяется главным образом тем, что окислительные агенты дают с органическими веществами взрывоопасные смеси или являются соединениями, склонными к разложению. Взрывоопасные свойства газообразных смесей углеводородов с воздухом и данные о температурах вспышки жидких углеводородов приведены в главе 1. Близки к ним по пределам взрывоопасных концентраций и другие органические вещества (спирты, кетоны, альдегиды), причем эти пределы становятся более широкими при использовании чистого кислорода. При жидкофазных реакциях окисления взрывоопасность тем больше, чем выше давление паров органического вещества, образующего взрывоопасные смеси с воздухом или кислородом.

Азотная кислота и другие окислители тоже дают взрывоопасные смеси с органическими веществами. Опасность присутствия пероксида водорода и перуксусной кислоты усиливается по той причине, что реакции их распада с выделением соответственно воды и уксусной кислоты являются экзотермическими:

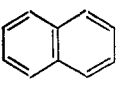


Разложение указанных пероксидных соединений катализируется некоторыми металлами переменной валентности (Fe, Cu, Mn, Co, Cr) и их солями. Поэтому концентрированные пероксид водорода и особенно пероксикислоты способны взрываться в отсутствие органических веществ, что относится и к другим пероксидным соединениям. Применение их в растворах и при контролируемом температурном режиме позволяет избежать этих затруднений.

Взрывоопасность окислительных агентов и их смесей с органическими веществами — очень важное обстоятельство, которое надо учитывать при разработке и реализации технологических процессов окисления.

Энергетическая характеристика реакций окисления. Все реакции окисления, нашедшие применение в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза, необратимы. Это не означает, что их вообще нельзя провести в обратном направлении (восстановить, например, кислоты в альдегиды, а карбонильные соединения — в спирты и углеводороды), но для осуществления обратной реакции требуется действие восстановителей или водорода. Следовательно, окисление практически необратимо, так как его конечные продукты — диоксид углерода и вода — не могут служить восстановителями.

Окисление относится к числу самых экзотермических процессов органического синтеза. Тепловые эффекты наиболее распространенных реакций окисления приведены ниже (при условии, что все вещества находятся в газообразном состоянии):

| Реакция | | $-\Delta H_{298}^{\circ}$ кДж/моль |
|---|-------|---------------------------------------|
| 1) $RCH_2R + 0,5O_2 \longrightarrow RCH(OH)R$ | | 146—188 |
| 2) $RCH_2R + O_2 \longrightarrow RCOR + H_2O$ | | ≈ 355 |
| 3) $RCH_3 + O_2 \longrightarrow RCHO + H_2O$ | | 284—336 |
| 4) $C_6H_5CH_3 + 1,5O_2 \longrightarrow C_6H_5COOH + H_2O$ | | 567,4 |
| 5) $RCHO + 0,5O_2 \longrightarrow RCOOH$ | | 260—271 |
| 6) $RCH_2CH_2R + 2,5O_2 \longrightarrow 2RCOOH + H_2O$ | | 982—1003 |
| 7)  | | 1807 |
| 8) $CH_2=CH_2 + 0,5O_2 \longrightarrow CH_3CHO$ | | 218,2 |
| 9) $CH_2=CH_2 + 0,5O_2 \longrightarrow \overline{CH_2-CH_2O}$ | | 103,3 |
| 10) $RCH=CH_2 + H_2O_2 \longrightarrow \overline{CH_2-CH_2O} + H_2O$ | | ≈ 210 |
| 11) $RCH=CH_2 + CH_3COOOH \longrightarrow$ $\longrightarrow \overline{RCH-CH_2O} + CH_3COOH$ | | ≈ 210 |
| 12) $C_6H_5CH_3 \xrightarrow[-2NO; 2H_2O]{+ 2HNO_3} C_6H_5COOH$ | | 361 |

Как видно из этих данных, ΔH_{298}° возрастает с повышением глубины окисления, особенно при образовании карбоновых кислот из углеводородов (реакция 4), при деструктивном окислении парафинов (реакция 6) и ароматических систем (реакция 7). Менее экзотермичны процессы образования карбонильных соединений из углеводородов (реакции 2, 3 и 8) и карбоновых кислот из альдегидов (реакция 5). Тепловой эффект еще заметнее снижается при получении спиртов из углеводородов (реакция 1) и α -оксидов из олефинов (реакция 9), но остается довольно высоким.

Приведенные данные позволяют сравнить экзотермичность процессов окисления при использовании разных окислительных агентов. Так, окисление толуола азотной кислотой (реакция 12) сопровождается меньшим выделением тепла, чем окисление его молекулярным кислородом (реакция 4). Это различие обусловлено тем, что реакции образования оксидов азота из элементов являются эндотермичными и их протекание снижает общий тепловой эффект. Процессы же эпоксицирования с помощью пероксида водорода или перуксусной кислоты (реакции 10 и 11), наоборот, более экзотермичны, чем при использовании молекулярного кислорода (реакция 9). Это объясняется все той же экзотермичностью распада H_2O_2 и CH_3COOOH с выделением кислорода и соответственно воды и уксусной кислоты.

Следует отметить, что при практическом осуществлении многих окислительных процессов, часто сопровождающихся полным

окислением, суммарный тепловой эффект оказывается значительно более высоким, чем приведенный выше. Его можно считать, зная долю различных реакций или состав получаемых продуктов.

РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Этот тип реакций характерен для окисления по насыщенному атому углерода и включает три группы процессов:

- 1) окисление парафинов и их производных;
- 2) окисление циклопарафинов и их производных;
- 3) окисление боковых цепей алкилароматических углеводов.

Целевыми продуктами в разных случаях являются гидропероксиды, спирты, альдегиды, карбоновые кислоты и их ангидриды.

Теоретические и инженерные основы процесса

Радикально-цепное окисление осуществляют главным образом в жидкой фазе в гомогенных условиях. Его можно подразделить на две группы: термическое (автоокисление) и катализируемое солями металлов переменной валентности (Co, Mn и др.).

Механизм образования продуктов окисления

При окислении углеводов образуется целый ряд молекулярных продуктов: гидропероксиды, спирты, кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры и некоторые более сложные полифункциональные соединения. Промежуточными активными частицами являются радикалы со свободной валентностью на атоме углерода ($R\cdot$) или на кислородных атомах ($ROO\cdot$, $RCOOO\cdot$).

Гидропероксиды — это первичные молекулярные продукты окисления углеводов. Звено цепи при их образовании таково:



Последняя реакция — взаимодействие пероксидного радикала с углеводородом — определяет строение образующегося гидропероксида и последующих продуктов окисления. При этом соблюдается обычный для радикальных реакций порядок изменения реакционной способности атомов водорода, определяемый относительной стабильностью промежуточного радикала $R\cdot$. Вследствие этого преимущественным местом атаки молекулы при окислении алкилароматических соединений становится α -положение боковой цепи по отношению к ароматическому ядру, а для олефинов — аллильное положение. Кроме того, для углеводов всех классов справедлива известная последователь-

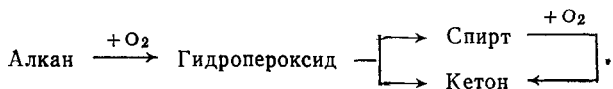
ность в изменении способности к замещению атомов водорода, находящихся при разных углеродных атомах (*трет- > втор- > перв-*).

Гидропероксиды относятся к числу довольно нестабильных соединений, превращающихся при окислении в другие продукты. Поэтому их концентрация в реакционной массе, особенно при каталитическом окислении или при повышенных температурах, невелика. Наиболее нестабильны первичные гидропероксиды (RCH_2OOH или ArCH_2OOH) и, наоборот, относительно стабильны третичные гидропероксиды, из которых гидропероксиды изобутана и изопропилбензола



являются промышленными продуктами. Из вторичных соединений относительно стабильны гидропероксиды циклоалканов C_8-C_{12} , олефинов и алкилароматических соединений.

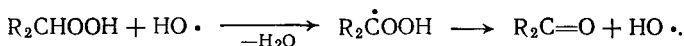
Спирты и карбонильные соединения являются вторичными продуктами окисления углеводородов. Спирты получают в значительном количестве только при окислении парафинов и нафтенов, но не из алкилароматических соединений. Согласно традиционной схеме Лангебека—Притцкова, эти продукты образуются при окислении через гидропероксид:



Гидропероксиды при разложении под действием повышенной температуры или катализаторов окисления дают спирты и карбонильные соединения. Это разложение может иметь молекулярный механизм, однако в развившемся процессе окисления продукты образуются главным образом цепным путем. При получении спиртов звено цепи таково:



Кетоны образуются из вторичных гидропероксидов через стадию радикал-гидропероксидов:

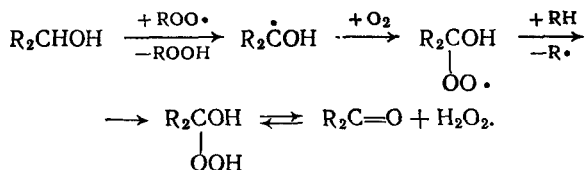


Третичные гидропероксиды при цепном превращении дают кроме спирта с тем же числом углеродных атомов также спирт и кетон с меньшим числом атомов углерода за счет деструкции углерод-углеродной связи:

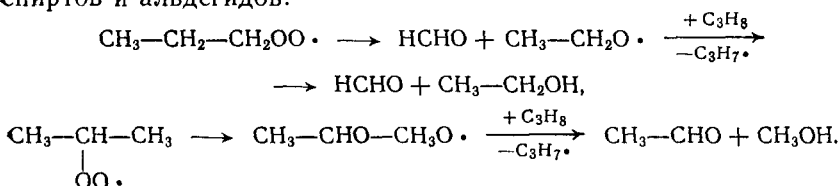


Спирты превращаются в кетоны также цепным путем, причем в молекуле спирта атаке подвергается атом углерода, уже

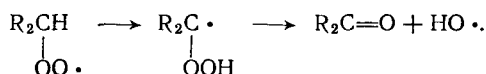
затронутый окислением:



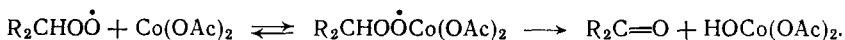
Рассмотренные механизмы реакций характерны главным образом для некаталитического окисления в жидкой фазе при умеренных температурах. При высокотемпературном окислении в газовой фазе все продукты образуются через пероксидные радикалы, минуя гидропероксиды, причем происходит значительная деструкция по углерод-углеродной связи с образованием спиртов и альдегидов:



В последнее время и при жидкофазном окислении большую роль в образовании продуктов отводят пероксидным радикалам. Например, карбонильные соединения могут получаться из них таким образом:

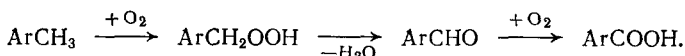


При катализе солями металлов переменной валентности последние могут давать комплексы с пероксидными радикалами, которые превращаются в координационной сфере центрального иона, окисляя его в высшее валентное состояние.



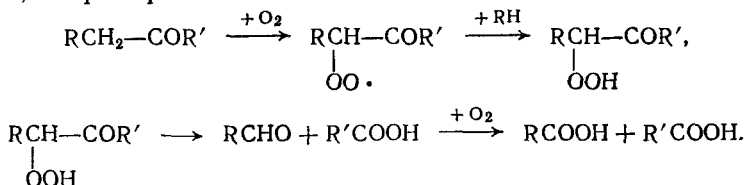
Таким образом, спирты и карбонильные соединения могут получаться при жидкофазном окислении не только последовательно по отношению к гидропероксиду, но и параллельно с ним.

Карбоновые кислоты образуются при окислении углеводородов с сохранением их углеродной цепи или с деструкцией по C—C-связи. Первое возможно лишь при превращениях первичных гидропероксидов и типично только для окисления метильных групп алкилароматических соединений через промежуточную стадию альдегидов:



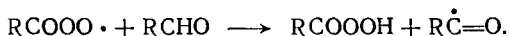
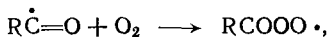
При окислении парафинов и нафтенных карбоновые кислоты образуются с деструкцией углеродной цепи. Наиболее вероятно,

что непосредственными предшественниками кислот являются кетоны. Они окисляются легче, чем соответствующие углеводороды и преимущественно по атому углерода, соседнему с карбонильной группой, образуя α -кетопероксидный радикал и α -кетогидропероксид; видимо, на этой стадии и происходит разрыв C—C-связи, например:

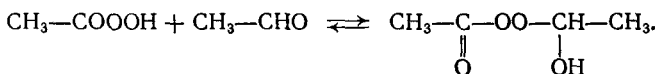


Пизшие алифатические и ароматические кислоты при умеренных условиях стабильны к дальнейшему окислению.

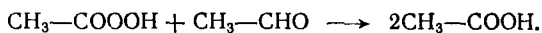
Альдегиды являются наиболее легко окисляемыми соединениями, поэтому при окислении углеводов в жидкой фазе они либо образуются в небольшом количестве, либо их вообще не удается обнаружить в продуктах реакции. При радикальном окислении они дают промежуточные ацильный и пероксиацильный радикалы и пероксикислоту:



Пероксикислота (например, перуксусная) способна присоединяться к альдегидам с образованием пероксидного соединения, которое в случае окисления ацетальдегида называют ацетальдегидперацетатом (2-гидроксиэтилперацетат):

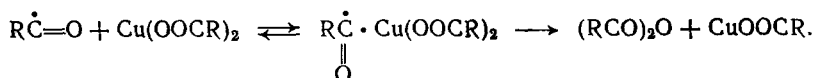


Равновесие этой реакции при низкой температуре значительно смещено вправо, и в этих условиях в отсутствие или при малом количестве катализаторов перацетат становится конечным продуктом окисления. При нагревании и в присутствии солей металлов переменной валентности перацетат быстро разлагается и дает две молекулы карбоновой кислоты. В указанных условиях образование перацетата незначительно, и реакция сводится к окислению альдегида перуксусной кислотой:



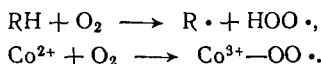
Кроме пероксикислоты и карбоновой кислоты другим продуктом окисления альдегидов являются ангидриды. Их образованию благоприятствуют применение смешанного катализатора (соли Со или Мп с солями Cu) и пониженное парциальное давление кислорода. Один из возможных механизмов образования ангидридов состоит в превращении ацильного радикала в

координационной сфере атома меди:

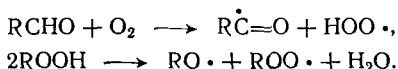


Получившаяся соль одновалентной меди вновь окисляется пероксикислотой в высшее валентное состояние.

Кинетика и катализ реакции. Гомогенное радикально-цепное окисление состоит из стадий зарождения, продолжения, обрыва и вырожденного разветвления цепи. Первичное образование радикалов при окислении происходит при добавлении в смесь инициаторов (гидропероксиды и пероксиды, 2,2-азо-бис-изобутиронитрил в жидкой фазе; HNO_3 , NO и HBr в газовой фазе), за счет автоокисления органического вещества или при взаимодействии кислорода с катализатором:



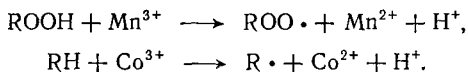
В развившемся процессе окисления приобретают значение и другие источники радикалов, среди которых важную роль отводят реакциям вырожденного разветвления цепи. При высокотемпературном окислении в газовой фазе оно достигается окислением реакционно-способных альдегидов, а при умеренной температуре жидкофазных процессов — путем разложения гидропероксидов или пероксикислот:



Последняя реакция ускоряется солями металлов переменной валентности (ацетаты или нафтенаты кобальта, марганца и др.), в чем и состоит традиционное объяснение их каталитического действия при окислении в жидкой фазе:



Кроме того, образование радикалов может происходить за счет окисления гидропероксидов, альдегидов или даже углеводов высшей валентной формой катализатора:



Стадии продолжения цепи при образовании разных продуктов окисления рассматривались выше.

Обрыв цепи при газофазном окислении обычно протекает линейно при столкновении пероксидного радикала со стенкой:

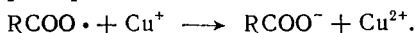


При жидкофазном окислении происходит квадратичный обрыв на наименее реакционно-способных пероксидных или пероксия-

ильных радикалах с образованием молекулярных продуктов.

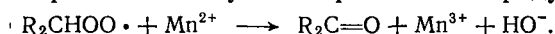
Как и в других радикально-цепных процессах, обрыв цепи может происходить на ингибиторах (серосодержащие соединения, фенолы). При наличии в сырье подобных примесей появляется более или менее длительный индукционный период окисления, который сокращается при добавлении инициаторов или катализаторов, однако во избежание торможения процесса к чистоте сырья, идущего на окисление, предъявляются повышенные требования.

Соли металлов в низшем валентном состоянии также могут быть ингибиторами, что объясняют их реакцией с пероксидными радикалами, например:



Вследствие этого индукционный период, который обычно сокращается при добавлении таких солей, может вновь возрасти при повышении их концентрации (рис. 99), в то время как с солями металлов в высшем валентном состоянии его длительность непрерывно падает с увеличением концентрации соли. Все же каталитическая роль металлов переменной валентности преобладает над их ингибирующей функцией, что и обуславливает успешное применение этих катализаторов при жидкофазном окислении.

В образовании продуктов жидкофазного окисления все более важную роль отводят реакциям радикалов с ионами металлов-катализаторов. Это — реакции обрыва цепи, но при наличии достаточно быстрой стадии регенерации катализатора они становятся альтернативным путем образования продуктов:



При этом ион металла-катализатора начинает участвовать в стадии продолжения цепи, а его роль в вырожденном разветвлении цепи становится менее существенной.

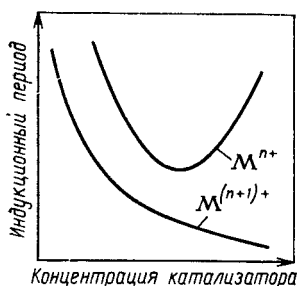


Рис. 99. Зависимость индукционного периода окисления от концентрации катализатора

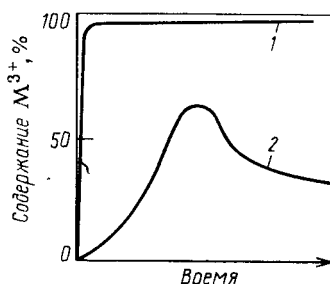
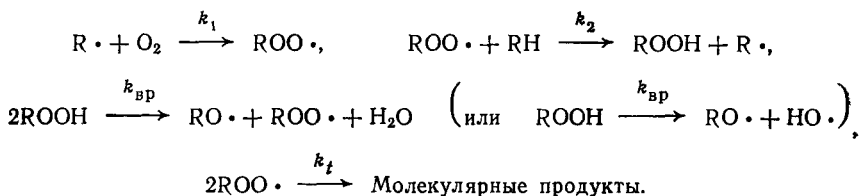


Рис. 100. Зависимость содержания M^{3+} в катализаторе в процессе жидкофазного окисления изопропилбензола и тетралина (1) и парафинов и нафтов (2) от времени реакции

В развившемся процессе окисления скорости записанных выше стадий образования и расходования разных валентных форм катализатора равны, что приводит к стационарности концентраций этих форм во время реакции. При этом первоначально введенная соль двухвалентного кобальта (или марганца) иногда не претерпевает изменений, но в большинстве случаев происходит ее частичное или полное окисление (рис. 100), сопровождающееся изменением окраски раствора.

На практике некаталитическое окисление в жидкой фазе применяют только при синтезе гидропероксидов и пероксикислот (поскольку последние способны к разложению под действием катализаторов). В этом случае кинетика процесса определяется такими элементарными стадиями:

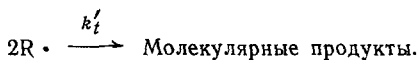


Методом стационарных концентраций получаем

$$r = k_2[ROO \cdot][RH] = k_2 \sqrt{k_{bp}/k_t}[RH][ROOH]^{0.5n},$$

где n — порядок реакции распада гидропероксида.

Следовательно, скорость окисления обычно не зависит от концентрации и парциального давления кислорода, однако при сильном снижении этих величин скорость первой стадии продолжения цепи может настолько упасть, что она окажется лимитирующей, и обрыв цепи будет происходить на алкильных радикалах:



В результате аналогичным образом получается уравнение:

$$r = k_1 \sqrt{k_{bp}/k_t'}[O_2][ROOH]^{0.5n}.$$

Следовательно, при разных условиях обрыва цепи зависимость скорости от парциального давления кислорода изображается кривой с насыщением (рис. 101), обычно наступающим при давлении ≈ 100 гПа. Из полученных зависимостей видно, что при термическом окислении в жидкой фазе для интенсификации начальной стадии окисления выгодно добавлять в исходную смесь готовый гидропероксид, что широко применяют на практике.

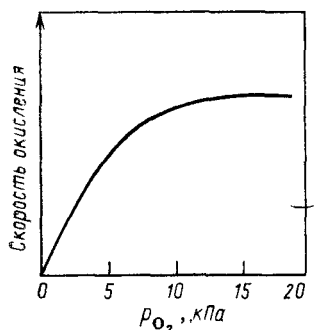


Рис. 101. Зависимость скорости гомогенного окисления от парциального давления кислорода

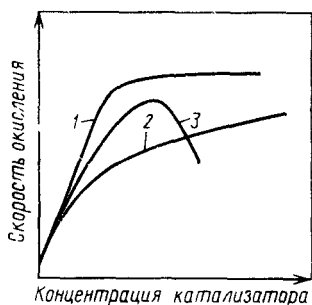
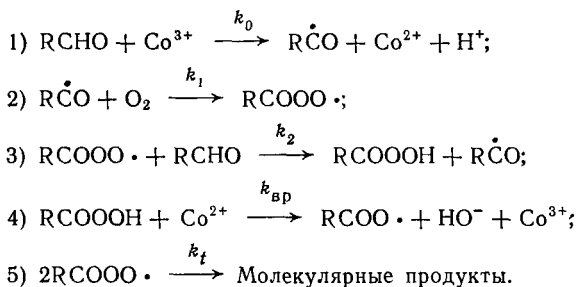


Рис. 102. Зависимость скорости жидкофазного окисления парафинов в присутствии Co^{2+} (1) и Mn^{2+} (2) и скорости окисления алкилароматических углеводородов в присутствии Co^{2+} (3) от концентрации катализатора

При каталитическом окислении, например альдегидов, кинетику процесса определяют такие элементарные стадии:



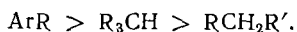
Стационарность концентраций разных валентных форм катализатора требует равенства скоростей стадий 1 и 4. Поскольку самой медленной является первая и весь катализатор находится практически в трехвалентном состоянии, суммарная скорость процесса будет равна:

$$r = k_2 [\text{RCOOO}\cdot] [\text{RCHO}] = k_2 \sqrt{k_0/k_t} [\text{Co}^{3+}]^{0.5} [\text{RCHO}]^{1.5}.$$

Дробная зависимость скорости от концентрации катализатора типична для многих процессов жидкофазного окисления, в том числе и для окисления углеводородов. Иногда наблюдается постепенно замедляющийся рост скорости или даже ее снижение при высоких концентрациях катализатора. В то же время известны случаи, когда скорость линейно зависит от концентрации катализатора (рис. 102) или даже имеет квадратичную зависимость.

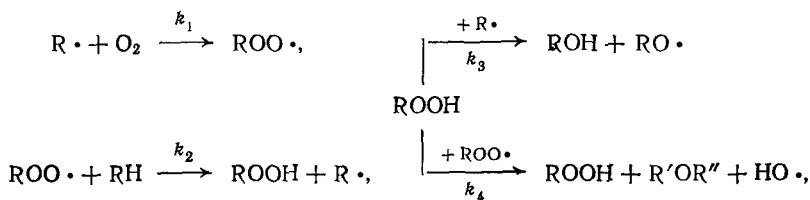
Энергия активации при гомогенно-каталитическом окислении углеводородов в жидкой фазе составляет 50—84 кДж/моль по сравнению с 105—147 кДж/моль при термическом или

инициированном окислении. При этом ~~реакционная способность~~ углеводородов разных классов изменяется в порядке, обычном для радикально-цепных реакций:



Селективность окисления зависит от развития параллельных и последовательных превращений при образовании целевых и побочных продуктов. В свою очередь, параллельные превращения могут быть обусловлены двумя факторами: реакциями по разным атомам углерода в молекуле исходного реагента или параллельным образованием веществ с разными функциональными группами. Первые реакции зависят от относительной реакционной способности разных атомов водорода при их атаке пероксидным или другим кислородсодержащим радикалом. В этом отношении радикально-цепное окисление отличается сравнительно высокой селективностью, зависящей от малой активности пероксидных радикалов. Так, реакционные способности атомов водорода у третичного, вторичного и первичного атома углерода относятся примерно как 100:10:1. Это позволяет с удовлетворительной селективностью получать, например, *трет*-пентилгидропероксид при наличии в изопентане трех видов водородных атомов, получать продукты превращения по вторичным положениям при окислении *n*-парафинов.

Параллельное образование веществ с разными функциональными группами (например, образование спиртов и кетонов из углеводородов, карбоновых кислот и ангидридов из альдегидов) нередко можно регулировать, подбирая соответствующие параметры процесса. Так, относительный выход спиртов и кетонов определяется соотношением скоростей элементарных стадий:



которые обуславливают следующее соотношение концентраций радикалов и выходов спирта и кетона:

$$\frac{[\text{R} \cdot]}{[\text{ROO} \cdot]} = \frac{k_2 [\text{RH}]}{k_1 [\text{O}_2]}, \quad \frac{d[\text{ROH}]}{d[\text{Кетон}]} = \frac{k_3 [\text{R} \cdot]}{k_4 [\text{ROO} \cdot]} = \frac{k_2 k_3 [\text{RH}]}{k_1 k_4 [\text{O}_2]}.$$

Следовательно, относительный выход спирта можно повысить при уменьшении парциального давления кислорода в газе-окислителе. При окислении альдегидов это приводит к росту выхода ангидрида за счет карбоновой кислоты.

Важное значение при радикально-цепном окислении имеют последовательные превращения. Кроме рассмотренных ранее продуктов, при этом могут получаться оксикетоны, дикетоны,

окиси и кетокарбоновые кислоты, сложные эфиры, лактоны и т. д. Наконец, наблюдается и полное окисление до CO_2 . Главным способом снижения роли этих побочных реакций является регулирование степени конверсии. В этом отношении все процессы радикально-цепного окисления подразделяются на две группы.

1. Процессы, протекающие с целевым получением веществ, устойчивых к дальнейшему окислению (низшие алифатические и ароматические кислоты), когда степень конверсии не играет существенной роли для селективности, хотя и может влиять на другие показатели (замедлять реакцию, способствовать осаждению катализатора). В этом случае степень конверсии может быть разной (вплоть до 95—99 %), а промежуточное вещество можно возвращать на окисление вместе с непревращенным реагентом.

2. Процессы, направленные на целевой синтез промежуточных веществ, склонных к дальнейшему разложению или окислению (получение гидропероксидов, спиртов, кетонов, высших карбоновых кислот), когда степень конверсии играет очень важную роль и ее ограничивают величиной 5—30 %. В этом случае существенны затраты на регенерацию и рециркуляцию непревращенного реагента, и эти процессы нужно оптимизировать с учетом изменений селективности от степени конверсии.

Большое влияние на селективность оказывает температура, что зависит от разной энергии активации тех или иных стадий процесса. Энергия активации побочных реакций обычно выше, поэтому роль последних растет с увеличением температуры, а селективность падает. В результате каждый процесс имеет некоторую оптимальную температуру, определяемую достижением приемлемых скорости окисления и селективности. Повышение температуры может играть еще одну отрицательную роль, состоящую в переводе процесса в диффузионную или близкую к ней область протекания реакции: процесс происходит в пограничной пленке, промежуточные продукты не успевают продиффундировать в объем жидкости и переокисляются. Поэтому важную роль играет эффективная турбулизация реакционной смеси при барботировании газа-окислителя, способствующая переходу процесса в кинетическую область, развитию поверхности контакта фаз и интенсификации процесса. Следовательно, выбор условий окисления является сложной функцией многих химических и технологических факторов.

Реакторы для процессов жидкофазного окисления

Подавляющее число процессов окисления осуществляют в жидкой фазе путем барботирования воздуха (реже — технического кислорода) через исходный органический реагент, в котором постепенно накапливаются продукты реакции. Если выбор температуры зависит от интенсивности и селективности процесса,

то давление подбирают главным образом с целью поддержания реакционной массы в жидком состоянии.

В качестве промышленных реакторов наибольшее применение получили барботажные колонны высотой до 10—15 м и диаметром до 2—3 м; их в некоторых случаях секционируют горизонтальными ситчатыми или колпачковыми тарелками или соединяют в каскады. Поскольку карбоновые кислоты корродируют обычную сталь, для изготовления аппаратуры применяют алюминий, титан или некоторые легированные стали, стабильные к действию органических кислот.

Важным обстоятельством является способ отвода большого количества выделяющегося тепла. Имеются системы с внутренними теплообменниками, что усложняет конструкцию реактора. Более предпочтительны реакторы с выносными теплообменниками и циркуляцией жидкости через них. Еще выгоднее отводить тепло за счет испарения исходного углеводорода или растворителя, которые конденсируют из отходящего газа в обратном конденсаторе и возвращают в реактор. Наконец, в новых установках, работающих при температурах выше 150 °С, за счет реакционного тепла вырабатывают пар, а давление используют для частичного разделения смеси, для получения холода и т. д.

На рис. 103, *а* изображен типичный периодический реактор окисления с выносным охлаждением за счет циркуляции жидкости через водяной холодильник. Циркуляцию можно осуществлять и в противоположном направлении, в том числе естественным путем — за счет различия плотностей жидкости в колонне и в циркуляционном контуре. Исходный реагент загружают в аппарат по окончании предыдущей операции, подогревают до нужной температуры (в это время вместо воды в холодильник поступает пар) и начинают подавать воздух. Распределительным устройством для него обычно служат перфорированная труба, ситчатая или решетчатая тарелка.

Непрерывное проведение процесса в единичной барботажной колонне возможно при целевом получении продуктов, стойких к дальнейшему окислению (уксусная кислота, ароматические кислоты). В этом случае окисляемое вещество и воздух подают в низ реактора (прямоток), а продукты отбирают сверху (рис. 103, *б*). Отвод тепла осуществляют любым из перечисленных способов, но на рисунке изображены внутренние холодильники.

Если селективность процесса сильно зависит от степени конверсии исходного реагента, единичная барботажная колонна становится невыгодной для непрерывного процесса из-за сильного перемешивания жидкости. На рис. 103, *в* изображен каскад барботажных колонн: жидкая реакционная масса последовательно перетекает из колонны в колонну, а воздух подают раздельно в каждую. Здесь изображен способ теплоотвода за счет испарения углеводорода или растворителя. Их пары конденса-

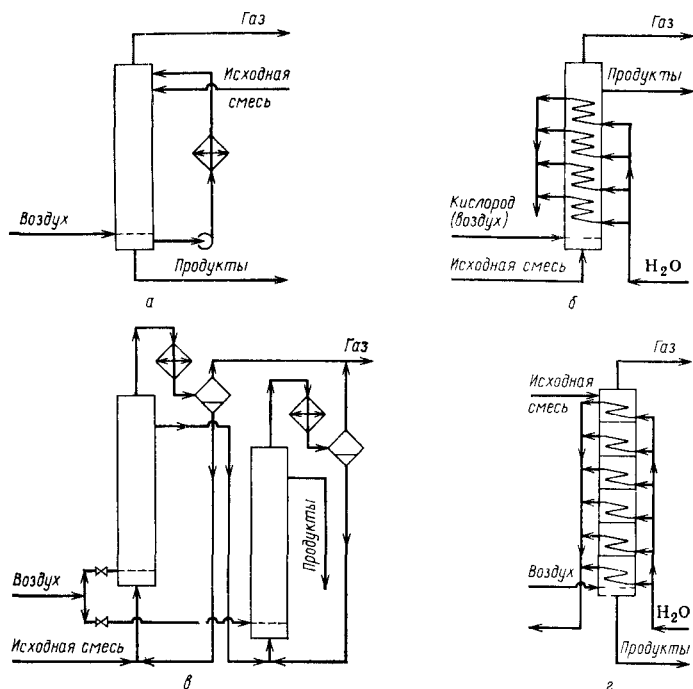


Рис 103. Реакционные узлы для жидкофазного окисления молекулярным кислородом.

а — колонный реактор периодического действия с выносным охлаждением; б — колонный реактор непрерывного действия с внутренним охлаждением; в — каскад колонн с охлаждением за счет испарения; г — тарельчатая колонна

руются в обратных конденсаторах, находящихся над каждой колонной, и конденсат стекает в реактор.

На рис. 103, г показан еще один тип непрерывно действующего реактора окисления — тарельчатая колонна. В ней жидкость перетекает сверху вниз с одной тарелки на другую, а воздух движется противотоком — снизу вверх. Для охлаждения смеси, помещенные в слои жидкости на каждой тарелке, пропускают воду. Возможно и выносное охлаждение, когда жидкость с каждой тарелки циркулирует через отдельный холодильник.

Во всех реакторах периодического и непрерывного действия режим окисления регулируют, изменяя скорость подачи газоокислителя и исходного органического реагента. Температуру измеряют обычно в нескольких точках по высоте реактора; реакцию массу периодически анализируют.

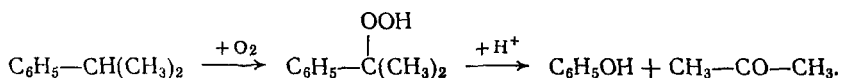
При жидкофазном окислении необходимо исключить образование взрывоопасных смесей в местах, где имеется сплошная газовая фаза (т. е. в верхней части барботажных колонн и в пространстве над каждой тарелкой в реакторе типа рис. 103, г). Это достигается высокой степенью конверсии кислорода в сово-

купности с выбором давления в зависимости от летучести исходного органического вещества. Иногда в пространство над жидкостью предусмотрена подача азота. Тем не менее пожаро- и взрывоопасность рассматриваемых производств (за исключением окисления твердого парафина) достаточно велики, и эти производства должны быть снабжены самыми современными средствами предупреждения, локализации и тушения пожаров.

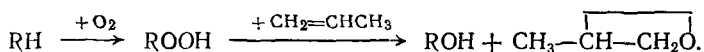
Окисление углеводородов в гидропероксиды.

Синтез фенола и ацетона

Первое крупное производство гидропероксидов было осуществлено в 1949 г. в Советском Союзе как составная часть открытого П. Г. Сергеевым, Б. Д. Кружаловым и Р. Ю. Удрисом кумольного метода получения фенола и ацетона:



Некоторые гидропероксиды применяются как инициаторы полимеризации, а в последнее время их значение возросло в связи с разработкой нового процесса эпексидирования олефинов:

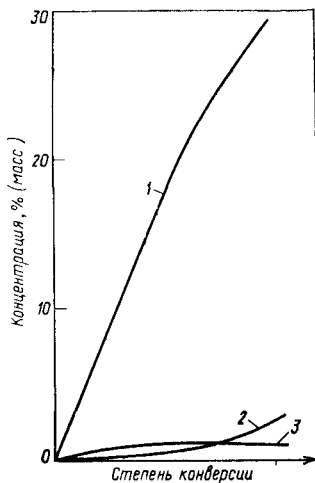


Получение гидропероксидов. В промышленности в наиболее крупных масштабах получают гидропероксид изопропилбензола (кумола), в менее значительных — гидропероксиды *м*- и *п*-цимола (изопропилтолуола) и *м*- и *п*-диизопропилбензола для их последующего превращения соответственно в фенол, *м*- и *п*-крезол, резорцин и гидрохинон. Для эпексидирования олефинов используют главным образом гидропероксиды этилбензола и изобутана, а для одного из способов синтеза изопрена нужен *трет*-пентилгидропероксид. Все они относительно стабильные вещества, особенно в растворах исходных углеводородов: в таком виде они нередко используются при дальнейшей переработке. Однако гидропероксиды получают и в концентрированном виде (80—95 % -е); тогда обращение с ними требует специальных мер безопасности (отсутствие перегревов и катализаторов разложения — металлов переменной валентности и их солей, кислот).

При окислении углеводородов гидропероксиды образуются по рассмотренному ранее радикально-цепному механизму. Ингибиторы (фенол, олефины, серосодержащие соединения) сильно тормозят процесс, приводя к появлению индукционного периода, поэтому исходные углеводороды должны быть тщательно очищены от нежелательных примесей. Так, изопропилбензол, полученный алкилированием в присутствии твердого фосфорнокислотного катализатора, не пригоден для окисления. Снятию индукционного периода и ускорению реакции на ее начальных

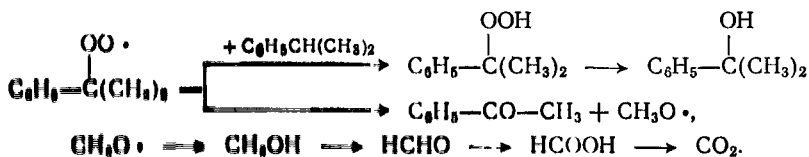
Рис. 104. Зависимость накопления продуктов окисления изопропилбензола от степени конверсии:

1 - гидропероксид изопропилбензола; 2 — диметил-
фенилкарбинол; 3 — ацетофенон

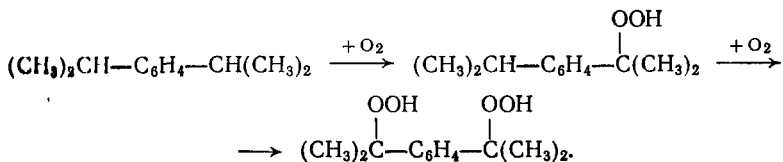


стадиях способствует добавление в исходное сырье гидропероксида или реакционной массы, содержащей гидропероксид. Соли металлов переменной валентности, являющиеся обычными катализаторами гомогенного окисления, разлагают гидропероксиды и поэтому не применяются, хотя в отдельных случаях их небольшие добавки ускоряют реакцию. Такой же эффект оказывает металлическая медь, если ее использовать в виде стружек или даже если она присутствует в материале аппаратуры. Сообщается о катализе реакции солями металлов постоянной валентности (натрий, калий, магний).

При получении гидропероксидов всегда образуются побочные продукты, главным образом спирты и в меньшем количестве кетоны. Так, при окислении кумола получаются диметилфенилкарбинол и ацетофенон, причем характер кинетических кривых (рис. 104) показывает, что спирт является последовательным продуктом превращения гидропероксида, а кетон образуется параллельно с ним из пероксидного радикала:



Аналогично при окислении этилбензола получаются метил-фенилкарбинол $C_6H_5CH(OH)CH_3$ и ацетофенон, из изобутана — трет-бутанол, ацетон и метанол. При окислении *м*- и *п*-изопропилтолуола кроме целевого гидропероксида третичного строения и соответствующих ему побочных веществ образуются первичный гидропероксид $(CH_3)_2CH-C_6H_4-CH_2OOH$ и продукты его разложения, что снижает селективность. При окислении *м*- и *п*-изопропилбензолов последовательно получаются моно- и ди-гидропероксиды:



При этом образуется значительное число побочных веществ: спирт и диол, кетон и дикетон, оксикетон, окси- и кетогидропероксид.

Повышению селективности по гидропероксиду способствует главным образом снижение температуры и степени конверсии; эти параметры поддерживают на оптимальном уровне, зависящем от экономических факторов. Так, при окислении алкилароматических углеводородов поддерживают температуру 100—120°C, а при окислении изобутана 120—150°C. Полезно снижать температуру по мере накопления гидропероксида, чтобы замедлить скорость его разложения. Чтобы избежать последовательных превращений гидропероксида, ограничивают степень конверсии в пределах от 30 % (при окислении кумола) до 10 % (для этилбензола); при получении дигидропероксида диизопропилбензола приходится увеличивать степень конверсии до 50—60 %.

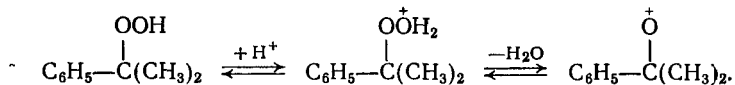
Для получения алкилароматических гидропероксидов большей частью используют реакторы типа тарельчатой колонны (см. рис. 103, г) или каскад окислительных колонн, как показано на рис. 103, в. Окисление ведут воздухом под давлением от 0,3—0,5 МПа для изопропилбензола до 5—8 МПа для изобутана (в последнем случае давление необходимо, чтобы поддерживать смесь в жидком состоянии и снизить унос веществ с отходящим газом). Другой способ окисления, распространенный в США, состоит в проведении процесса в водно-углеводородной смеси с добавкой Na_2CO_3 ; окисление ведут в каскаде барботажных реакторов, отводя тепло за счет испарения воды. Добавление небольших количеств Na_2CO_3 (или NaOH) полезно и при окислении первым способом. Роль щелочей состоит в нейтрализации побочно образующейся муравьиной кислоты, что предотвращает кислотное разложение гидропероксида (с образованием фенолов) и дегидратацию карбинолов (с образованием гомологов стирола). Гомологи стирола, как и фенолы, являются ингибиторами окисления.

Полученный раствор гидропероксида и побочных продуктов в исходном углеводороде обычно «укрепляют» или концентрируют путем отгонки углеводорода. При получении алкилароматических гидропероксидов для этого используют достаточно глубокий вакуум. Чтобы снизить время пребывания гидропероксида при повышенных температурах и уменьшить степень его разложения, рекомендуется отгонять углеводород в пленочных аппаратах.

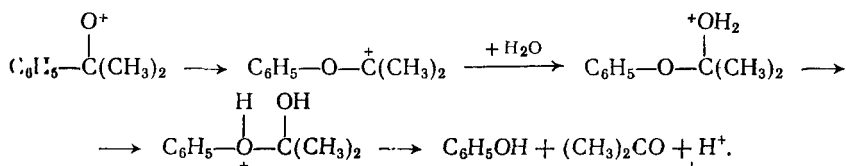
Кислотное разложение гидропероксидов

Кроме свободно-радикального пути расщепления алкилароматические гидропероксиды способны к распаду под влиянием кислотных и щелочных катализаторов. В присутствии уже небольшого количества сильной кислоты (например, 0,1 % H_2SO_4)

гидропероксиды распадаются с образованием фенолов и карбонильных соединений. Реакция протекает по сложному механизму ионного типа с промежуточным возникновением катионов:

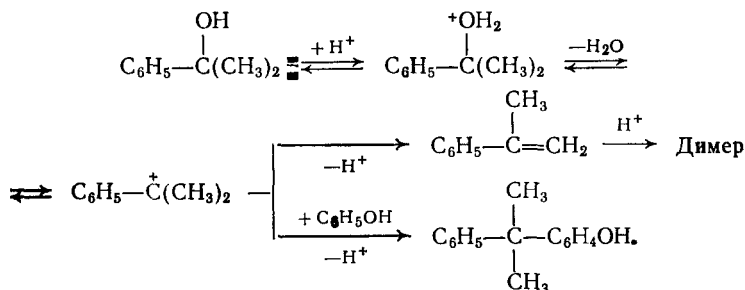


Образовавшийся катион перегруппировывается с миграцией фенильной группы к кислородному атому и следующими превращениями, в результате которых получают фенол и ацетон:

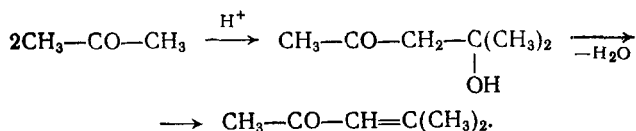


При другом строении *втор*-алкильной группы образуются гомологи ацетона (метилэтилкетон и др.), а из гидропероксидов *n*-алкилбензолов — ацетальдегид и его гомологи.

Побочные продукты окисления, содержащиеся как примеси к гидропероксиду (особенно алкилфенилкарбинолы), тоже чувствительны к кислотному катализу. Например, при расщеплении гидропероксида кумола диметилфенилкарбинол отщепляет воду, образуя α -метилстирол, и алкилирует фенол с образованием кумилфенола (2-гидроксифенил-2-фенилпропан). Кроме того, α метилстирол частично димеризуется:



Получается также небольшое количество смол более сложного строения. При повышении концентрации кислоты и температуры становятся возможными кислотно-каталитические превращения ацетофенона и ацетона, например по типу реакций альдольной конденсации с последующим отщеплением воды:



окись мезитила

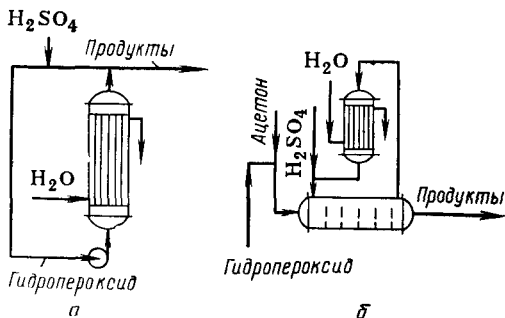


Рис 105. Реакционные узлы для кислотного разложения гидропероксидов: а — проточно-циркуляционная установка; б — установка с отводом тепла за счет испарения ацетона

В кинетическом отношении кислотное разложение гидропероксидов характеризуется очень высокой скоростью, причем

практически полное превращение в присутствии 0,05—0,1 % (масс.) H_2SO_4 (в расчете на гидропероксид) при 50—60 °С достигается за 2—3 мин. Реакция тормозится водой и ускоряется образующимся фенолом, имея первые порядки по кислотному катализатору и гидропероксиду. Вместо серной кислоты в качестве катализаторов испытывались катионообменные смолы, но сведения об их практическом применении отсутствуют.

Ввиду высокой скорости процесса при его промышленной реализации очень важен эффективный отвод большого количества выделяющегося тепла: 2080 кДж на 1 кг гидропероксида. Для этой цели применяют прежде всего разбавители, которыми являются продукты реакции или ацетон.

Один из методов проведения реакции состоит в применении проточно-циркуляционной установки (рис. 105, а), когда выделяющееся тепло снимают в трубчатом реакторе за счет охлаждения его водой. Реакционную смесь по выходе из реактора частично отводят на дальнейшую переработку, но основное количество направляют на рециркуляцию: добавляют кислоту-катализатор и в насосе смешивают с исходным гидропероксидом. При такой системе время контакта лимитируется теплоотводом и является завышенным. Кроме того, рециркуляция смеси ведет к повышенному выходу побочных веществ. Так, на 1 т фенола получается 100—150 кг отходов, в том числе 15—20 кг α -метилстирола, 40—50 кг димера и смол, 5—10 кг ацетофенона, 30 кг кумилфенола и т. д. Хотя окиси мезитила образуется немного, но она существенно затрудняет очистку фенола.

Другой способ кислотного разложения гидропероксидов (рис. 105, б) состоит в проведении реакции в растворе ацетона и отводе тепла за счет его испарения. Ацетон конденсируют в обратном холодильнике и возвращают в реактор, который можно секционировать поперечными перегородками. Это наряду с уменьшением концентрации фенола в растворе и времени контакта снижает выход побочных веществ.

Продукты, получаемые кислотным разложением гидропероксидов. Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ представляет собой кристаллическое вещество (т. пл. 42 °С, т. кип. 181,4 °С). В свежеперегнанном виде он бесцветен, но при хранении приобретает все более глу-

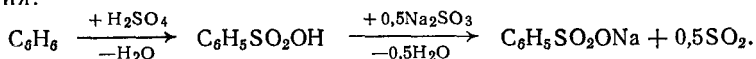
бокий оранжевый и красный цвет. Фенол весьма токсичен, и, кроме того, действует на кожу.

Применение фенола как промежуточного продукта органического синтеза очень разнообразно. Его используют в производстве красителей, лекарственных и взрывчатых веществ. О синтезе хлорфенолов, а также гербицидов и бактерицидных препаратов на их основе уже говорилось. Алкилированием фенола получают антиокислительные присадки и промежуточные продукты для синтеза неионогенных поверхностно-активных веществ. Особенно большие количества фенола расходуются на производство фенолоальдегидных полимеров, синтетических волокон капрон и нейлон (анид), эпоксидных полимеров и поликарбонатов.

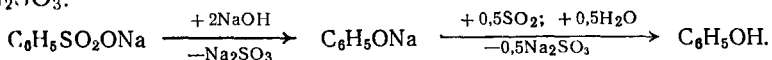
Первым методом получения фенола было выделение его из каменноугольной смолы, образующейся при коксовании каменного угля. Однако вследствие низкого выхода фенола ($\approx 0,05$ кг на 1 т угля) таким путем невозможно было удовлетворить растущие потребности в этом продукте. В настоящее время доля каменноугольного фенола в общем балансе невелика и продолжает уменьшаться. Основное значение имеют синтетические методы получения фенола, которые можно разделить на три группы: хлорные, сульфонатный и окислительные.

Хлорные методы были рассмотрены раньше (глава 2): они состоят в щелочном гидролизе хлорбензола или в его водно-паровом гидролизе, совмещенном с окислительным хлорированием бензола (способ Рашига).

Сульфонатный способ был первым из синтетических процессов получения фенола и продолжает эксплуатироваться до сих пор. Он состоит в сульфировании бензола и щелочном плавлении сульфоната при $300\text{--}350^\circ\text{C}$. Сульфомассу нейтрализуют сульфитом натрия, получаемым на стадии щелочного плавления:



Далее сульфонат смешивают с концентрированным раствором щелочи и проводят щелочное плавление; при этом образуются фенолят и сульфит натрия. Свободный фенол выделяют из фенолята диоксидом серы, образовавшимся на стадии нейтрализации сульфомассы, куда направляют часть полученного Na_2SO_3 :

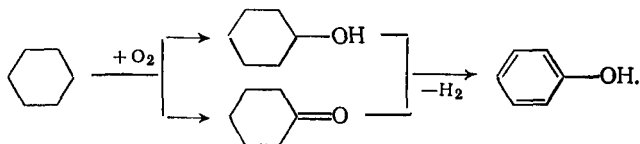


Благодаря использованию сопутствующих продуктов, образующихся при одних стадиях, на проведение других операций расход сырья и количество отходов снижены, но все же остаются большими.

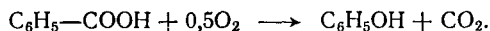
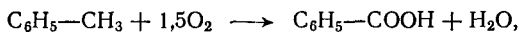
В последние десятилетия сульфонатный метод вытесняется кумольным. Его преимущества состоят в небольшом расходе

дешевого сырья (кроме бензола — практически только воздух) и совместном получении двух ценных продуктов: фенола и ацетона.

Имеются и другие окислительные методы производства фенола. Один из них основан на переработке циклогексана, который окисляют в смесь циклогексанола и циклогексанона. Эти вещества над платинированным углем при 250—425 °С с высоким выходом дегидрируются в фенол:



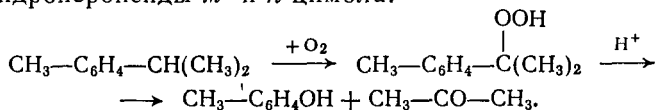
В другом методе, разработанном и реализованном в промышленности в последнее время, исходным сырьем служит толуол, менее дефицитный, чем бензол, и не имеющий столь широких областей применения. Толуол вначале окисляют в бензойную кислоту в жидкой фазе в присутствии солевых катализаторов, затем бензойную кислоту превращают в фенол путем жидкофазного окисления воздухом (в смеси с водяным паром) при 230 °С в присутствии бензоатов меди и магния):



Ниже сопоставлены разные методы получения фенола (в усл. ед. на 1 т фенола):

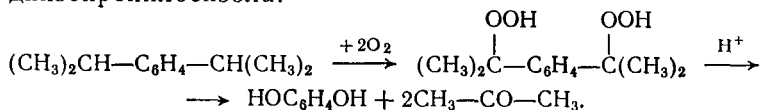
| Статья расхода | Хлорбен- зольный | Рашига | Сульфо- натный | Кумоль- ный | Окисление толуола | Из бензола через цикло- гексан |
|---|---------------------|--------|-------------------|----------------|----------------------|---|
| Капитальные за- траты | 9,4 | 27,1 | 11,3 | 22,8 | 22,8 | 23,5 |
| Стоимость сырья (за вычетом утили- зируемых про- дуктов) | 162,2 | 89,5 | 154,5 | 69,6 | 106,6 | 110,6 |
| Себестоимость | 188,4 | 137 | 196,1 | 109,7 | 142,8 | 148,3 |

Окислительным методом получают также *m*- и *p*-крезол — через гидропероксиды *m*- и *n*-цимола:



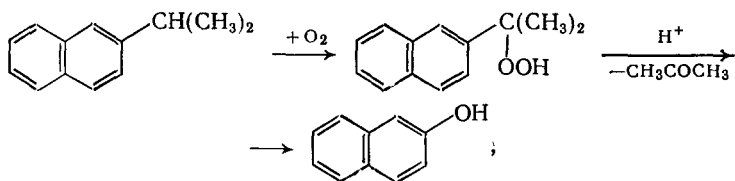
Применение крезолов и другие методы их получения описаны ранее (глава 4). Способы их получения путем метилирования фенола и через гидропероксид сравнимы по экономичности.

Гидрохинон и резорцин получают из дигидропероксидов *m*- и *p*-диизопропилбензола:



Резорцин (*m*-дигидроксibenзол) получали через *m*-бензолди-сульфоокислоту. В связи с расширяющимся применением резорцина (для получения легко отверждаемых фенолоальдегидных полимеров) и гидрохинона (в качестве ингибитора) окислительный метод их производства приобретает все более важное практическое значение.

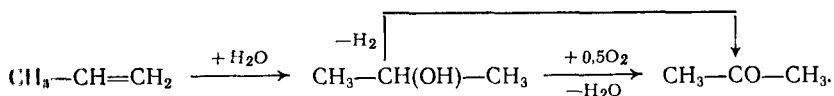
β -Нафтол, имеющий важное значение в производстве красителей, рекомендовано получать через гидропероксид β -изопропилнафталина



что имеет существенные преимущества перед сульфонатным методом.

Ацетон $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ — жидкость (т. кип. $56,1^\circ\text{C}$), полностью смешивающаяся с водой и многими органическими веществами. Он весьма огнеопасен и дает с воздухом взрывоопасные смеси в пределах концентраций 2,2—13,0 % (об.). Ацетон широко применяют в качестве растворителя и промежуточного продукта органического синтеза. Из него получают дифенилолпропан (для производства эпоксидных полимеров и поликарбонатов), диацетоновый спирт, изобутилметилкетон, метилметакрилат (через ацетонциангидрин), винилметилкетон и другие ценные вещества.

Ацетон первоначально выделяли из продуктов сухой перегонки древесины и ацетон-бутилового брожения углеводов. Синтетически его получали гидратацией олефинов с последующим окислением или дегидрированием полученных спиртов:



Способ совместного получения ацетона с фенолом является самым экономичным и в ряде стран вытеснил все остальные. В других же странах потребность в ацетоне превышает возможности кумольного метода; поэтому его дополнительно получают из пропилена.

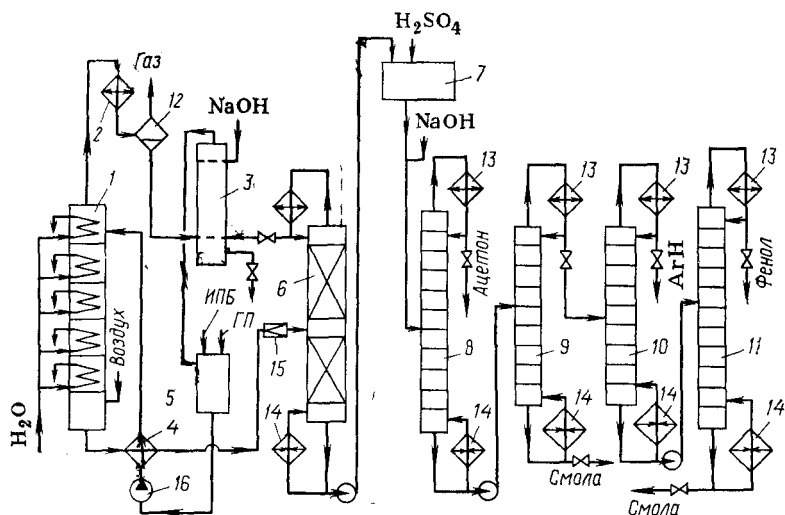


Рис. 106. Технологическая схема кумольного метода получения фенола и ацетона:

1 — реакционная колонна; 2 — холодильник; 3 — промыватель-сепаратор; 4 — теплообменник; 5 — сборник; 6, 8—11 — ректификационные колонны; 7 — узел кислотного разложения гидропероксида; 12 — сепаратор; 13 — дефлегматоры; 14 — кипятильники, 15 — дроссельный вентиль, 16 — насос

Технология получения фенола и ацетона кумольным методом.

Производство фенола и ацетона кумольным методом включает стадии получения изопропилбензола (глава 4), синтез гидропероксида изопропилбензола и его кислотного разложения в фенол и ацетон.

Технологическая схема двух последних стадий изображена на рис. 106. Окисление проводится в тарельчатой реакционной колонне 1, снабженной холодильниками: при их помощи поддерживают температуру жидкости от 120 °С на верхней тарелке до 105 °С в кубе. Воздух, предварительно очищенный от загрязнений и механических примесей и подогретый, подают в нижнюю часть колонны под давлением $\approx 0,4$ МПа. Свежий и оборотный изопропилбензол (ИПБ), к которому добавлен гидропероксид (ГП), инициирующий начальную стадию окисления, из сборника 5 подают в теплообменник 4, а оттуда на верхнюю тарелку реактора. Воздух движется противотоком к жидкости, барботируя через нее на тарелках колонны. При этом он увлекает с собой пары изопропилбензола и летучих побочных продуктов (муравьиная кислота, формальдегид), которые конденсируются в холодильнике 2. Оставшийся воздух выводят в атмосферу, а конденсат отмывают от муравьиной кислоты водным раствором щелочи в промывателе-сепараторе 3. Углеводородный слой сливают в сборник 5, а водный слой рециркулируют на промывку, сбрасывая в конечном счете в канализацию.

Оксидат из нижней части колонны 1 содержит до 30 % гидропероксида. Он отдает свое тепло изопропилбензолу в теплообменнике 4, дросселируется до остаточного давления ≈ 4 кПа и поступает на вакуум-ректификацию для концентрирования гидропероксида. Отгонку изопропилбензола ведут в насадочной ректификационной колонне 6 непрерывного действия, снабженной конденсатором-дефлегматором. Применение вакуума обусловлено термической нестабильностью гидропероксида. Часть конденсированного изопропилбензола возвращают из конденсатора-дефлегматора на орошение колонны 6, а остальное количество выводят в сепаратор 3, промывают щелочью, и снова направляют на окисление. Кубовая жидкость из колонны 6 содержит 70—75 % гидропероксида, а также побочные продукты окисления и остатки изопропилбензола. Путем дополнительной вакуум-ректификации (на схеме не изображена) при остаточном давлении ≈ 665 Па повышают концентрацию гидропероксида до 88—92 %. Следующую стадию (кислотное разложение гидропероксида) осуществляют в узле 7 одним из двух описанных выше методов.

Заключительная стадия состоит в ректификации, которую ведут в разной последовательности. Чаще всего вначале при обычном давлении в колонне 8 отгоняют ацетон, затем при пониженном давлении отделяют в колонне 9 смесь высококипящих веществ (фенольная смола), остающуюся в кубе, от более летучих продуктов, включая фенол. От этой фракции в колонне 10 отгоняют α -метилстирол и остатки изопропилбензола (углеводородная фракция) и в колонне 11 — фенол, оставляя в кубе дополнительное количество фенольной смолы.

На некоторых установках углеводородную фракцию гидрируют и возвращают на окисление. Это предотвращает ингибирующее действие α -метилстирола и позволяет вообще не концентрировать гидропероксид перед разложением или проводить только его «укрепление». Предложен ряд методов утилизации фенольной смолы, в том числе пиролиз с получением дополнительного количества фенола.

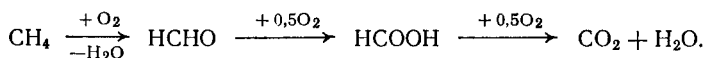
Окисление парафинов

Кроме рассмотренного выше окисления изобутана и изопентана и гидропероксиды известны три направления окислительной переработки парафинов:

- 1) окисление в газовой фазе для получения низших спиртов и альдегидов;
- 2) термическое окисление в жидкой фазе в присутствии борной кислоты для синтеза высших вторичных спиртов;
- 3) каталитическое окисление в жидкой фазе для получения карбоновых кислот; этот процесс имеет наибольшее практическое значение.

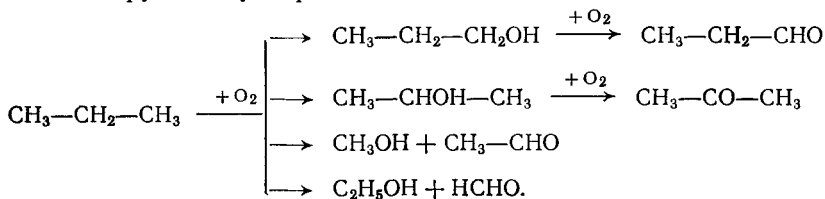
Окисление низших парафинов в газовой фазе. Способность низших парафинов к окислению зависит от длины цепи. Так, в отсутствие катализаторов и при обычном давлении метан начинает окисляться при 420°C, этан при 285°C, пропан при 270°C. С повышением давления начальная температура окисления снижается, например метан при 10 МПа реагирует с кислородом уже при 330°C. Гомогенные инициаторы (оксиды азота, НВг), а также гетерогенные контакты позволяют ускорить процесс и осуществить его при более низкой температуре.

Окисление в газовой фазе может происходить с сохранением или с деструкцией углеродной цепи. Большие и пока напрасные усилия были затрачены на разработку процесса прямого окисления метана в формальдегид, что затрудняется относительной легкостью дальнейшего окисления и разложения формальдегида:



Поэтому удовлетворительная селективность по формальдегиду достигается только при очень малой степени окисления метана в условиях недостатка кислорода, что достижимо лишь при большой кратности циркуляции исходного углеводорода. Спос-
 соб оказался экономически невыгодным.

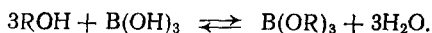
Газофазное окисление парафинов C_3 — C_4 дает смесь спиртов и карбонильных соединений, образовавшихся с сохранением или с деструкцией углеродной цепи:



Количество продуктов деструкции растет с повышением температуры, составляя, например, для пропана 76 и 98 % соответственно при 250 и 373°C. Данный процесс реализован только в США и имеет задачей получение формальдегида, ацетальдегида, метанола и так называемого смешанного растворителя, содержащего спирты C_2 — C_3 , ацетон и метилэтилкетон. Окисление парафинов C_3 — C_4 ведут при 400°C и недостатке кислорода в пустотелом адиабатическом реакторе под давлением 0,7—2 МПа. Недостаток процесса — сложность получаемой смеси, что вызывает повышенные капитальные и энергетические затраты на стадии разделения.

Окисление *n*-парафинов в спирты. Спирты C_{10} — C_{20} нормального строения представляют интерес в качестве сырья для синтеза поверхностно-активных веществ. Производство этих спиртов путем окисления мягкого парафина по методу А. Н. Башкирова было впервые разработано и реализовано в СССР.

Окисление ведут без катализаторов, но в присутствии 4—5 % борной кислоты при 165—170°C в барботажном аппарате, используя воздух, обедненный кислородом [3—4,5 % (об.) O₂]. Эти условия способствуют преимущественному образованию спиртов, причем кислота связывает их в эфиры, не подвергающиеся дальнейшему окислению:



Эфиры отделяют и гидролизуют водой, а борную кислоту возвращают на окисление.

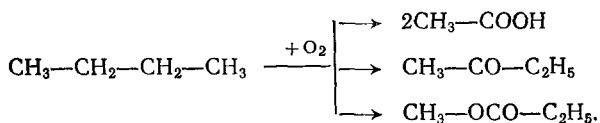
Полученные спирты, образующиеся без деструкции углеродной цепи, являются преимущественно вторичными и содержат примеси гликолей и кетоспиртов. Эта фракция как сырье для получения ПАВ имеет невысокую ценность, поэтому данный метод окисления парафинов не получил существенного развития.

Окисление парафинов в карбоновые кислоты. Этот путь окисления парафинов всегда связан с деструкцией углерод-углеродных связей. Процесс протекает в жидкой фазе — термически или в присутствии катализатора при температуре от 105—120 до 170—200°C. Имеются два направления:

1) окисление низших парафинов (C₁—C₈) преимущественно в уксусную кислоту;

2) окисление твердого парафина в так называемые синтетические жирные кислоты (СЖК) с прямой цепью углеродных атомов C₁₀—C₂₀, являющиеся сырьем для синтеза ПАВ.

Окисление парафинов C₄—C₈. Деструкция цепи при окислении *n*-парафинов происходит преимущественно по связям между вторичными углеродными атомами. Поэтому из *n*-бутана образуется главным образом уксусная кислота, а в качестве побочных веществ — метилэтилкетон и этилацетат:



Кривые зависимости содержания этих веществ в реакционной массе от степени конверсии *n*-бутана при 145°C приведены на рис. 107 (такой их вид типичен и для жидкофазного окисления других парафинов). Из рисунка видно, что концентрация кетона проходит через максимум, что свидетельствует о способности кетона к дальнейшему окислению в кислоту. На кривой накопления этилацетат также имеется максимум, но сдвинутый вправо больше, чем для кетона. Кроме того, обнаружено более десятка других побочных продуктов окисления — спиртов, карбоновых соединений, сложных эфиров.

Окисление *n*-бутана проводят воздухом в растворе уксусной кислоты при 160—190°C и 6 МПа без катализатора или в присутствии солей кобальта или марганца. Главной трудностью

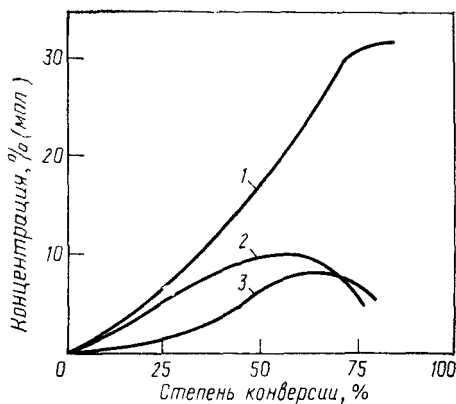


Рис. 107. Зависимость накопления продуктов жидкофазного окисления *n*-бутана от степени конверсии:

1— CH_3COOH ; 2— $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$; 3— $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

в реализации этого процесса явилась сложность разделения многокомпонентной смеси образующихся продуктов. Таким способом уксусную кислоту производят только в США.

Шире применяется способ окисления более дешевой, чем *n*-бутан, легкой фракции прямогонного бензина (C_5 — C_8). Она содержит смесь *n*- и изопарафинов, что осложняет реакцию и состав продуктов. Их можно, однако, разделить на две группы: кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая, янтарная) и нейтральные вещества (спирты и кетоны). Последние более летучи (сами по себе или в виде азеотропных смесей с водой, которая также находится в продуктах окисления), и это позволяет отделить нейтральные вещества от кислот и вернуть их на окисление. Из кислотной фракции выделяют чистые муравьиную, уксусную, пропионовую и янтарную кислоты; выход их на 100 кг бензина составляет соответственно 20, 70—75, 10—15 и 5—10 кг.

Окисление бензина проводят термически или с катализатором при 170—200 °С и 5 МПа. Поскольку целевые продукты стабильны к дальнейшему окислению, реактором служит простая барботажная колонна, причем выделяющееся тепло отводят за счет испарения бензина и нейтральных продуктов окисления (рис. 108). Реакционная смесь попадает в колонну 2, где отгоняются непревращенный бензин и нейтральные вещества, возвращаемые в реактор. Кубовую жидкость из этой колонны направляют на выделение кислот.

Успех описываемого процесса был обусловлен не только упрощением стадии разделения

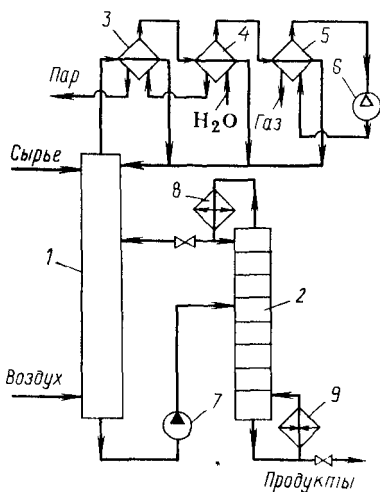
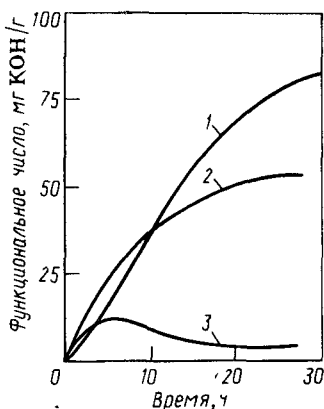


Рис. 108. Схема окисления легкой фракции прямогонного бензина:

1 — реакционная колонна; 2 — ректификационная колонна; 3 — парогенератор; 4 — теплообменник; 5 — холодильник; 6 — детандер; 7 — насос; 8 — дефлегматор; 9 — кипятильник

Рис. 109. Зависимость кислотного (1), эфирного (2) и карбонильного (3) чисел реакционной массы от продолжительности процесса каталитического окисления парафина



продуктов, но и эффективной системой утилизации энергии. Остаточный воздух вместе с парами органических веществ с верха реактора поступает в парогенератор 3, где генерируется пар соответствующего давления. Тепло газа используют затем в теплообменнике 4 для нагревания воды, а давление газа в детандере 6 преобразуют в холод, при помощи которого в холодильнике 5 из газа конденсируют остатки унесенного им бензина. Объединенный конденсат возвращают в колонну окисления.

Окисление твердого парафина в СЖК. Из-за большой длины цепи в этом случае получаются очень сложные смеси продуктов. Атака молекулы углеводорода осуществляется с равной вероятностью по любому из вторичных атомов углерода, и разрыв цепи происходит по любой углерод-углеродной связи. Образуются недоокисленные продукты — кетоны с тем же числом атомов углерода и спирты разного строения. При окислении твердого парафина C_{30} полученные кислоты на 60 % состоят из фракции $C_{10}—C_{20}$, но образуются и кислоты $C_1—C_4$, а также кислоты $C_5—C_9$ и высшие (более 20 атомов C). Особенностью высших карбоновых кислот является их способность к окислению в оксикислоты и лактоны, кетокислоты и дикарбоновые кислоты. Примесь последних ухудшает качество целевых кислот, заставляя ограничивать степень конверсии исходного парафина и температуру процесса.

Кривые изменения кислотных, эфирных и карбонильных чисел, характеризующих содержание соответственно кислот, сложных эфиров и карбонильных соединений, показаны на рис. 109. Концентрация кетонов здесь проходит через максимум, а для сложных эфиров при невысокой степени конверсии парафина максимум еще не достигается. Увеличение кислотного числа замедляется, начиная с 70—80 мг КОН на 1 г.

При окислении парафина, состоящего из углеводородов со средним числом атомов C около 30, выход карбоновых кислот достигает 80 %. Образующаяся смесь кислот различной молекулярной массы имеет следующий состав (в %):

| | | | |
|-----------|------|-----------------|-------|
| $C_1—C_4$ | 5—10 | $C_{10}—C_{16}$ | 25—28 |
| $C_5—C_6$ | 3—5 | $C_{17}—C_{20}$ | 15—20 |
| $C_7—C_9$ | 8—10 | $> C_{20}$ | 20—25 |

Для мыловарения используют фракцию $C_{10}—C_{20}$, в том числе фракцию $C_{10}—C_{16}$ для туалетного мыла и фракцию

C₁₇—C₂₀ для хозяйственного мыла. Не растворимые в воде кислоты (C₇—C₉) применяют для получения соответствующих спиртов (методом гидрирования), а также для производства пластификаторов и смазочных масел (в виде сложных эфиров с многоатомными спиртами). Низшие водорастворимые кислоты (C₁—C₄) пока не используются и теряются с промывными водами. Высшие кислоты (>C₂₀) частично применяют для приготовления хозяйственного мыла. В остатке от перегонки содержатся, кроме того, дикарбоновые кислоты.

Из других продуктов, образующихся при окислении парафина, значительный интерес представляют спирты. Их можно извлечь (после омыления эфиров и экстракции кислот водным раствором щелочи) в виде сложных эфиров борной кислоты, причем количество этих спиртов составляет 8—10 % от исходного парафина. Спирты имеют 8—26 углеродных атомов в молекуле и являются преимущественно (на 65—75 %) первичными. Их с успехом применяют для синтеза поверхностно-активных веществ типа алкилсульфатов.

Окисление парафина можно провести при 150—170°C без катализаторов, но при этом получаются кислоты низкого качества. Более селективно процесс идет в присутствии катализаторов, добавляемых к парафину в виде водных растворов перманганата калия, некоторых солей марганца, пероксида марганца или смеси, полученной при регенерации марганца из оксидата. Перечисленные вещества не растворимы в парафине, поэтому вначале (в течение 2 ч) поддерживают температуру 125—130°C, чтобы завершить формирование гомогенного катализатора (марганцевые соли высших карбоновых кислот). Замечено, что активность катализатора повышается, когда он содержит гидроксид натрия (и особенно гидроксид калия), или соли этих металлов с органической кислотой. Оптимальным является отношение $Mn^{2+} : K^{+} \approx 1 : 1$.

Скорость жидкофазного окисления парафина зависит от многих факторов — от концентрации катализатора, температуры, парциального давления кислорода, линейной скорости газа-окислителя и даже от размера отверстий, через которые газ барботирует в реакционную массу. В промышленности концентрацию катализатора ограничивают величиной 0,2—0,3 % (масс.) $KMnO_4$ [около 0,10 % (масс.) в пересчете на Mn]. При повышении температуры скорость процесса возрастает. Так, одинаковая степень конверсии (30—35 %) достигается при 80°C за 110 ч, при 100°C за 38 ч, при 110°C за 24 ч. С ростом температуры возможен переход реакции в диффузионную область, вследствие чего большое значение приобретает гидродинамический режим в реакторе. Перечисленные факторы влияют не только на скорость реакции, но и на состав образующихся веществ, на выход и качество целевой фракции высших кислот. Так, при переходном или диффузионном режиме значительно

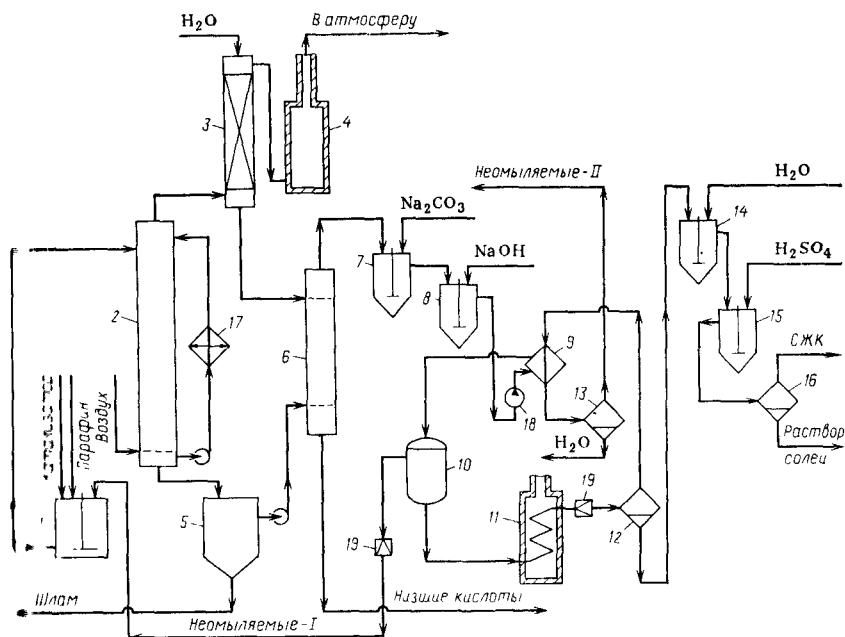


Рис. 110. Технологическая схема окисления твердого парафина:

1 — смеситель; 2 — окислительная колонна; 3, 6 — промывные колонны; 4 — печь дожигания; 5 — отстойник; 7, 8 — омылители; 9 — теплообменник; 10 — автоклав; 11 — трубчатая печь; 12, 13, 16 — сепараторы; 14, 15 — аппараты с мешалками; 17 — холодильник; 18 — насос; 19 — редукционные клапаны

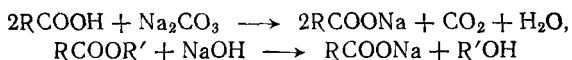
возрастает содержание перекисленных соединений и падает качество целевых кислот.

С учетом всех этих соображений был разработан процесс жидкофазного каталитического окисления парафина со следующими показателями: степень конверсии парафина не более 30—35 % (что соответствует кислотному числу ≈ 70 мг КОН на 1 г оксидата); в начале процесса, когда карбоновые кислоты только начинают накапливаться, поддерживают температуру 125—130°C, а затем ее снижают до 105—110°C; окисление проводят при атмосферном давлении, вводя воздух в реакционную барботажную колонну через распределительные устройства с большим числом довольно мелких отверстий (1—2 мм). Применение более чем двукратного избытка воздуха способствует интенсивной турбулизации реакционной массы. При этих условиях и с указанными ранее количествами марганцевого катализатора окисление парафина ведут в течение 15—20 ч.

Схема процесса изображена на рис. 110. Свежий парафин и продукт со стадии разделения (так называемые неомыляемые-I) в отношении 1:2, а также катализатор смешивают в аппарате 1. Шихту подают на окисление в колонну 2, работающую периодически. Она выполнена из алюминия или легированной стали, имеет рубашку для подогрева или охлаждения, выносной

холодильник для отвода тепла и распределительное устройство для ввода воздуха. Газ с верха колонны промывают водой в колонне 3 для поглощения низших кислот, очищают от примесей дожиганием в печи 4 и выбрасывают в атмосферу.

Оксидат после завершения реакции и охлаждения до 80—90°C спускают в отстойник 5, где отделяют катализаторный шлам, из которого регенерируют катализатор. В колонне 6 водой, стекающей из колонны 3, отмывают оксидат от низших, водорастворимых кислот. Затем его обрабатывают водным раствором соды в омылителе 7, переводя свободные кислоты в соли, и водным раствором щелочи в омылителе 8, где происходит гидролиз сложных эфиров и лактонов:



Омыление трудногидролизуемых веществ завершается под давлением 2 МПа в теплообменнике 9 и автоклаве 10 при 180°C. В автоклаве отделяют водный раствор солей карбоновых кислот от неомыляемых-I, которые возвращают на приготовление исходной шихты. Однако мыло из автоклава 10 еще содержит неомыляемые; их приходится отгонять при высокой температуре, способствующей улучшению качества кислот. Для этого нагревают мыло в трубчатой печи 11 до 320—340°C и дросселируют смесь, отделяя пары летучих веществ в сепараторе 12. После конденсации паров в теплообменнике 9 разделяют конденсат в сепараторе 13 на водную и органическую фазу; последняя представляет собой так называемые неомыляемые-II. Их возвращают на окисление или выделяют из них спирты.

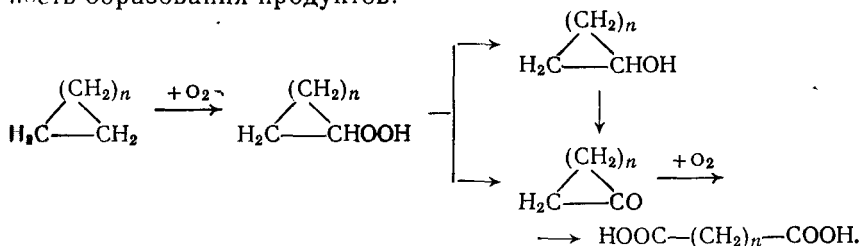
Мыло из сепаратора 12 растворяют в воде в смесителе 14, обрабатывают серной кислотой в аппарате 15 и отделяют раствор солей в сепараторе 16 от свободных кислот. Последние перегоняют в нескольких кубах с дефлегмирующими колонками (на схеме не показано) при 1,33 Па, отбирая фракции кислот C_5 — C_6 , C_7 — C_9 , C_{10} — C_{16} , C_{17} — C_{20} . Остаток представляет собой смесь кислот $>\text{C}_{20}$ и дикарбоновые кислоты.

Рассмотренный процесс окисления твердого парафина в высшие жирные кислоты имеет существенные недостатки, состоящие в малой производительности, периодичности и образовании большого количества побочных продуктов. Усовершенствование процесса идет по линии его интенсификации, разработки непрерывных схем и изыскания возможности максимального использования отходов (низшие карбоновые кислоты, дикарбоновые кислоты и др.).

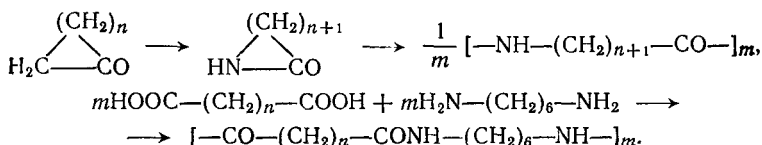
Окисление нафтенов и их производных

Окисление нафтенов (циклоалканов) имеет много сходства с окислением парафинов. При газофазном процессе происходит глубокая деструкция цикла, но при умеренной температуре

окисления в жидкой фазе наблюдается обычная последовательность образования продуктов:



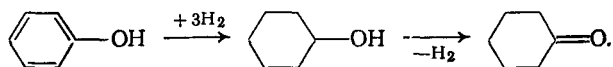
Главное практическое значение этого процесса состоит в получении соответствующих кетонов (циклоалканонов) с размером цикла $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ и α, ω -дикарбоновых кислот с 5—12 углеродными атомами. Они являются исходными веществами для получения важнейших полиамидов и полиамидных волокон (капрон, пайлон). Для этого кетоны переводят в лактамы и последние полимеризуют, а дикарбоновые кислоты конденсируют с диаминами, большей частью с гексаметилендиамином:



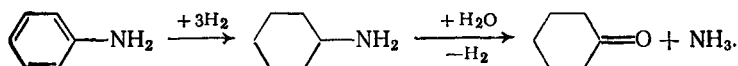
Кроме того, дикарбоновые кислоты служат для синтеза ценных пластификаторов — их сложных эфиров со спиртами $\text{C}_7 - \text{C}_9$.

Циклоалканоны и дикарбоновые кислоты. Из циклоалканонов наибольшее практическое значение имеет *циклогексанон (анон)*

$\langle \rangle = \text{O}$ — жидкость (т. кип. 157°C), ограниченно растворима в воде. Применяется для производства капролактама и синтетического волокна капрон (найлон 6), в качестве растворителя и заменителя камфоры. Главный способ получения циклогексанона состоит в окислении циклогексана; одновременно образующийся циклогексанол (анол) можно также превратить в кетон путем дегидрирования. На этом был основан первый из осуществленных в промышленности способов синтеза циклогексанона — из фенола с предварительным гидрированием его в циклогексанол:




Ограниченное распространение получил и другой метод синтеза циклогексанона — из анилина через циклогексиламин:

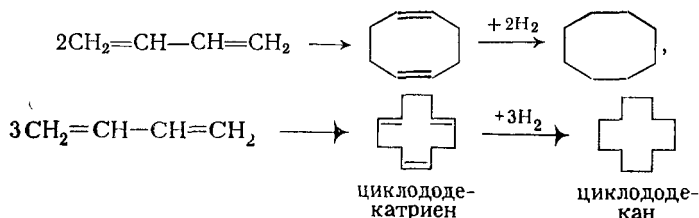


Все эти процессы тесно связаны с производством капролактама и являются стадиями единого технологического процесса. Они так или иначе базируются на бензоле; ввиду меньшего числа стадий и меньших затрат сырья предпочтителен способ получения циклогексанона окислением циклогексана.

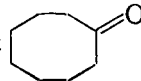
Окислением циклогексана получают также важнейшую из алифатических дикарбоновых кислот — $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ (адипиновую). Она представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 152°C), слабо растворимое в холодной воде. Применяется для синтеза волокна *найлон 6,6* и пластификаторов.

Проблема производства других циклоалканонов и дикарбоновых кислот связана с доступностью соответствующих нафтен. Циклопентан можно получать гидрированием циклопентадиена и цикlopентена, находящихся в продуктах переработки

нефти. Его окислением получают *циклопентанон*  и *глютаровую кислоту* $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$. Последняя является, кроме того, побочным продуктом при производстве адипиновой кислоты. Остальные циклоалканы — синтетические продукты, причем из них сравнительно доступны только циклооктан и циклододекан. Их получают циклоолигомеризацией бутадиена-1,3 с последующим гидрированием образовавшихся циклоалкенов:



Циклодимеризацию бутадиена-1,3 можно, например, провести на металлокомплексном катализаторе $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}\cdot\text{Ni}(\text{CO})_4$ при 165°C и ≈ 4 МПа в растворителе с выходом $\approx 70\%$. Циклотримеризация бутадиена достигается с циглеровским катализатором $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}\cdot\text{TiCl}_4$ при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ в растворителе при обычном давлении с выходом до $90\text{--}95\%$.

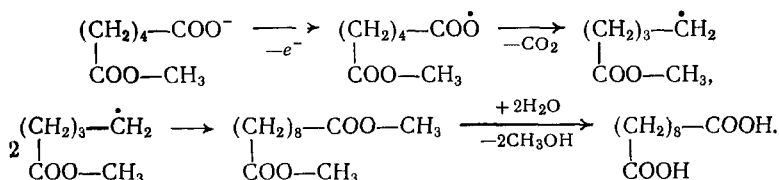
Окислением циклооктана получают *циклооктанон* 

и *пробковую кислоту* $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$, а из циклододекана — *циклододеканон*, а также *додекандикарбоновую кислоту* $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, которую иногда называют 1,10-декандикарбоновой кислотой.

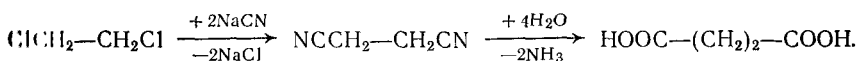
Остальные нафтенны мало доступны, поэтому другие высшие дикарбоновые кислоты получают разными методами. Из этих кислот представляют значительный интерес *азелаиновая* (C_9) и *себациновая* (C_{10}). Один из общих способов их получения со-

стоит в окислении или щелочном расщеплении высших ненасыщенных кислот, их сложных эфиров или содержащих их природных масел (касторовое и др.).

Интересен синтез себациновой кислоты путем электрохимической димеризации адипиновой кислоты. При электролизе соли моноэфира адипиновой кислоты в спиртовом растворе на аноде образуется радикал, который, как при обычном синтезе Кольбе, отщепляет диоксид углерода и димеризуется в диэфир себациновой кислоты:

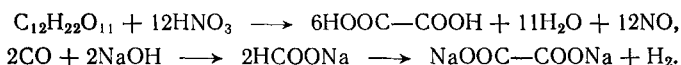


Здесь целесообразно рассмотреть и синтез низших дикарбоновых кислот. *Янтарная кислота* $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ранее уже встречалась как побочный продукт окисления парафинов $\text{C}_6\text{—C}_8$. Кроме того, ее можно получать из 1,2-дихлорэтана через динитрил:



Она также получается побочно при производстве адипиновой кислоты.

Щавелевая кислота HOOCCOOH тоже образуется при получении адипиновой кислоты. Кроме того, ее получают окислением углеводов, этиленгликоля, этилена и целлюлозы, а также синтезом из оксида углерода:



Окисление нафтенов в спирты и кетоны

Окисление нафтенов в смесь спирта и кетона является одним из двух важнейших направлений переработки этих углеводородов. Его можно осуществить воздухом в жидкой фазе при 120—200°C — термически или в присутствии катализаторов под давлением, обеспечивающим сохранение реакционной смеси в жидком состоянии. Обычное соотношение образующихся спирта и кетона составляет 2 : 3, но кроме них в продуктах реакции находятся гидропероксид, гликоли, кетоспирты, diketоны, карбоновые кислоты, лактоны и сложные эфиры. Содержание гидропероксида растет с увеличением размера цикла, при снижении температуры и концентрации катализатора. Как показывает рис. III, спирт и кетон, являясь промежуточными продуктами окисления, накапливаются по кривой с максимумом, причем

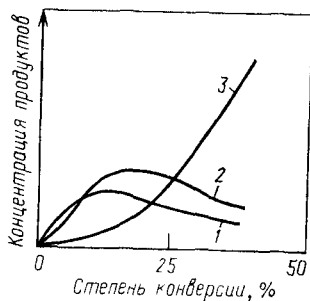


Рис. 111. Зависимость накопления продуктов окисления циклогексана от степени конверсии:

1 — циклогексанол, 2 — циклогексанон, 3 — карбоновые кислоты

удовлетворительный выход этих веществ можно получить лишь при невысокой степени конверсии нафтена.

Каталитическое окисление дает лучшие результаты при окислении нафтен C_5-C_6 , и этим путем из циклогексана получают циклогексанол и циклогексанон. В качестве катализатора наиболее эффективны соли кобальта при 120—160°C и 1—2 МПа. Селективность по смеси спирта и кетона очень сильно зависит от степени конверсии циклогексана, и последнюю приходится поддерживать на уровне 4—5 %, чтобы получить в конечном счете выход анола и анона 80 %. По этой же причине окисление ведут в каскаде из 3—4 барботажных колонн.

Упрощенная схема процесса изображена на рис. 112. Окисление ведут в каскаде барботажных колонн 1 с последовательным перетоком жидкости и подачей воздуха в каждую колонну. Тепло реакции снимается за счет испарения избыточного циклогексана, который конденсируется в общем для всех колонн холодильнике 2, отделяется от газа в сепараторе 3 и поступает в линию оборотного циклогексана. Оксидат из последней колонны промывают водой (для выделения низших кислот) в сме-

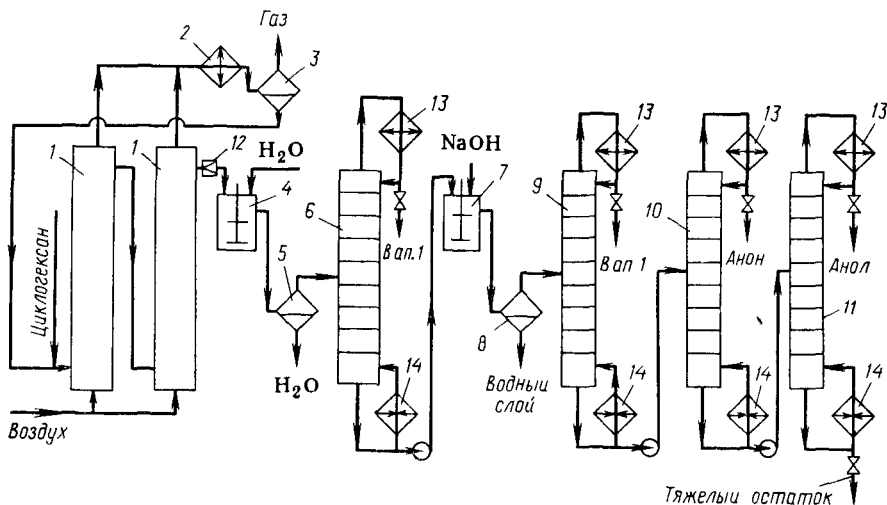


Рис. 112 Технологическая схема окисления циклогексана в смесь анола и анона

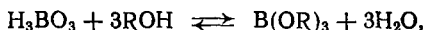
1 — окислительные колонны, 2 — холодильник, 3, 5, 8 — сепараторы, 4, 7 — смесители; 6, 9, 10, 11 — ректификационные колонны, 12 — дроссельный вентиль, 13 — дефлегматоры, 14 — кипятильники

сигле 4 и отделяют от водного слоя в сепараторе 5. Затем из оксида в колонне 6 отгоняют основную массу циклогексана, оставляя в кубе такое его количество, чтобы концентрация гидропероксида не превысила безопасного уровня (3—4 %). Кубовую жидкость обрабатывают затем при нагревании в каскаде аппаратов 7 с мешалками (на рисунке изображен один) водным раствором щелочи. При этом происходит омыление сложных эфиров и лактонов, а также разложение гидропероксида. Органический слой отделяют от водного в сепараторе 8 и отгоняют от него циклогексан в колонне 9. Циклогексан из колонн 6 и 9 и из сепаратора 3 возвращают на окисление.

Кубовая жидкость колонны 9 содержит циклогексанол, циклогексанон и нейтральные побочные продукты. Из них в колонне 10 отгоняют циклогексанон, а в колонне 11 циклогексанол. Если целевым продуктом является только циклогексанон, необходимо дополнить схему установкой дегидрирования циклогексанола.

Термическое окисление циклоалканов в присутствии борной кислоты. Описанный выше процесс каталитического окисления циклоалканов характеризуется малой селективностью даже при низкой степени конверсии сырья. Этот недостаток приобретает особенно важное значение при окислении циклоалканов C_8 и C_{12} , когда каталитическое окисление идет еще менее селективно, и исходные углеводороды являются более дорогостоящими по сравнению с циклогексаном. Это вызвало появление и разработку других, более селективных процессов окисления.

Так, предлагалось окислять циклоалканы C_8 и C_{12} до гидропероксидов с разложением последних щелочью до смеси спирта с кетоном. Более эффективным оказался другой способ — термическое окисление воздухом, обедненным кислородом (до концентрации 3—4 % O_2). Эти условия, аналогично окислению парафинов, способствуют преимущественному образованию спирта по сравнению с кетоном. Если, кроме того, проводить процесс в присутствии борной кислоты, последняя связывает спирты и эфиры



которые дальше не окисляются. Этим путем в значительной степени предотвращается более глубокое окисление и даже при сравнительно большой степени конверсии достигается относительно высокая селективность. При таком способе окисления циклододекана при степени его конверсии 30—35 % селективность по смеси спирта и кетона достигает 90 %, причем соотношение спирта и кетона возрастает до 9 : 1.

Технологическая схема термического окисления циклододекана в присутствии борной кислоты изображена на рис. 113. Борная кислота и циклододекан поступают в смеситель 1, где готовят суспензию этих веществ. Она стекает в колонну 2, в которой при 150—200 °С ведут окисление воздухом, обедненным

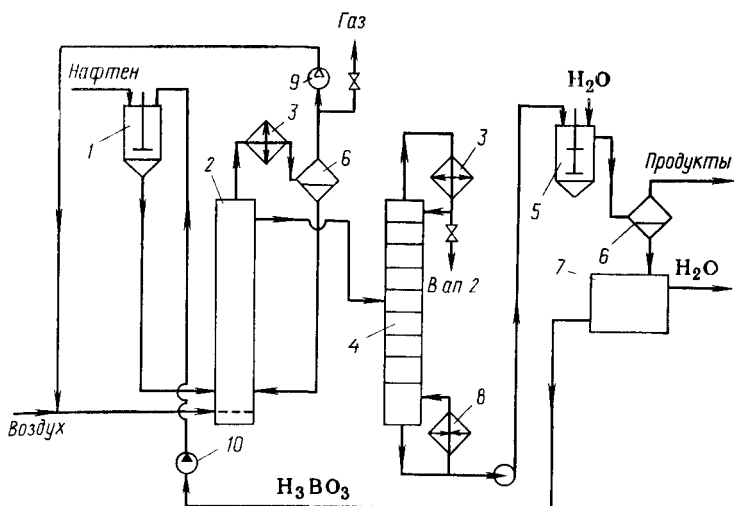


Рис. 113 Технологическая схема окисления циклодекекана в присутствии борной кислоты.

1 — смеситель, 2 — окислительная колонна, 3 — холодильник, 4 — ректификационная колонна; 5 — гидролизер, 6 — сепаратор, 7 — узел регенерации борной кислоты; 8 — кипятильник, 9 — циркуляционный компрессор, 10 — насос

кислородом за счет циркуляции части отходящего газа после холодильника 3. Оксидат поступает на отгонку непревращенного углеводорода в колонну 4, в кубе которой остаются эфиры борной кислоты, кетон и побочные продукты окисления. Их перекачивают в гидролизер 5, где при подаче воды и перемешивании происходит гидролиз эфиров борной кислоты. В сепараторе 6 отделяют органический слой от водного и направляют на ректификацию с выделением спирта, кетона и тяжелого остатка. Водный слой подвергают переработке с целью регенерации H_3BO_3 (на схеме не изображено): упаривают, кристаллизуют и отфильтровывают H_3BO_3 , возвращая ее в аппарат 1.

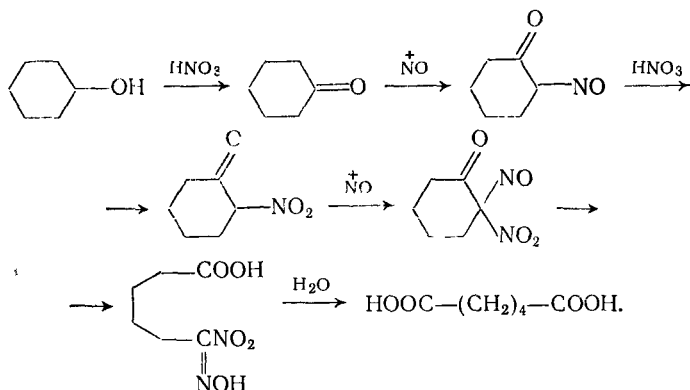
Недостатком этого процесса является наличие дополнительных установок по рециркуляции борной кислоты; она находится в твердом состоянии, и это затрудняет транспортирование потоков и непрерывное осуществление процесса. Однако этот процесс реализован за рубежом и для окисления циклогексана.

Получение дикарбоновых кислот

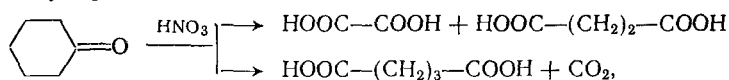
Как видно из рис. 111, при последовательном развитии реакций окисления циклоалканов выход дикарбоновых кислот все более возрастает, и, казалось бы, этим путем кислоты можно получать прямым одностадийным окислением циклоалканов. В действительности из-за образования многих побочных продуктов и за счет сгорания в CO_2 селективность окисления по целевой дикарбоновой кислоте не превышает 40—50 %. По этой причине

в промышленности был реализован двухстадийный процесс — первоначальное окисление циклоалкана воздухом в смесь спирта и кетона и последующее их окисление азотной кислотой в дикарбоновую кислоту. Часто на вторую стадию направляют только спирт, а кетон используют для синтеза лактама.

Вторая стадия двухстадийного окисления является одним из важнейших примеров использования азотной кислоты в качестве окислителя; оптимальная концентрация кислоты для этого случая составляет 40—60 %. Спирт вначале окисляется в кетон, а далее протекают нитрозирование, перегруппировка нитрозосоединений в оксимы, гидролиз последних в кетосоединения и т. д. Считается, что адипиновая кислота образуется из циклогексанола через следующие промежуточные стадии:



В результате побочных реакций образуются щавелевая, янтарная и глутаровая кислоты



и за счет отщепления CO или CO₂ на одной из промежуточных стадий получается монокарбоновая (валериановая) кислота C₆H₉COOH. Расход азотной кислоты на окисление составляет 2,3 моль на 1 моль циклогексанола, причем образуется соответствующее количество оксидов азота.

Выход адипиновой кислоты повышается, когда окисление осуществляют в двухтемпературном режиме: при 60—80 °C на первой стадии и при 100—120 °C на второй (это объясняется тем, что образование промежуточных продуктов синтеза адипиновой кислоты протекает с более низкой энергией активации, чем для промежуточных стадий получения побочных веществ, и по времени как для гидролиза этих веществ в адипиновую кислоту требуется повышенная температура). Положительно влияет также медьванадиевый катализатор, добавляемый в виде оксида меди и метаванадата аммония (в количестве $\approx 0,07$ % каждого компонента в расчете на взятый циклогексанол). Медь

связывает оксиды азота в комплексы, а ванадиевые соединения ускоряют целевую реакцию и повышают выход адипиновой кислоты до 90—95 %.

Такой двухтемпературный процесс осуществляют в двух последовательных реакторах, работающих при разных температурах. При этом первый выполнен в виде аппарата смешения или проточно-циркуляционной установки, так как реакция очень экзотермична и прямой контакт циклогексанола с 60 %-й HNO_3 может привести к взрыву. Экономичность процесса во многом зависит от утилизации выделяющихся оксидов азота, которые превращают в азотную кислоту, сводя ее расход к минимуму. Чтобы улучшить условия абсорбции оксидов азота, ведут окисление при повышенном давлении (0,3—0,5 МПа).

Технологическая схема производства адипиновой кислоты из циклогексанола изображена на рис. 114. Анол и свежую 60 %-ю азотную кислоту (в двукратном количестве по отношению к стехиометрическому и с добавкой медьванадиевого катализатора) подают на всасывающую линию насоса 1, где они разбавляются большим объемом циркулирующего оксидата, и затем в трубчатый реактор 2, охлаждаемый водой.

Здесь при 60—80 °С и 0,3—0,5 МПа происходит основная часть превращений. Оксидат первой стадии выходит с верха реактора 2 и освобождается в сепараторе 3 от образовавшихся оксидов азота, после чего большую его часть подают на рециркуляцию, а меньшую направляют в реактор 4 второй ступени окисления. Оксидат второй ступени отделяют от оксидов азота в сепараторе 5 и затем дополнительно отдувают их воздухом

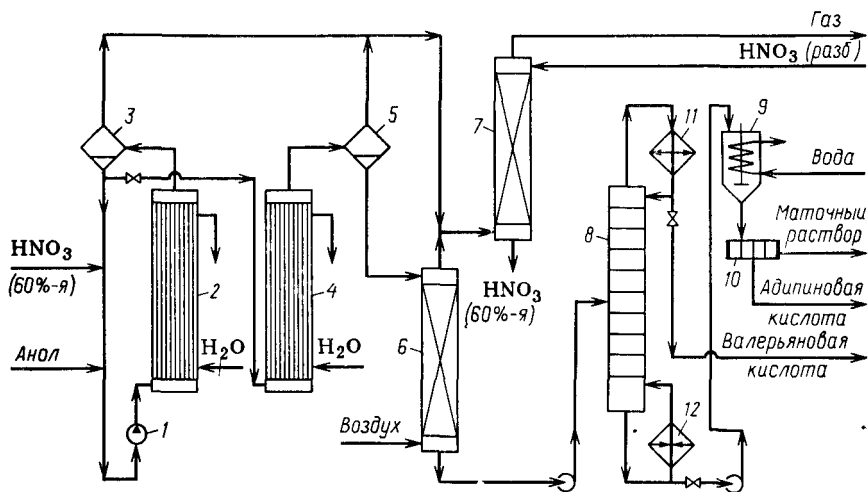


Рис. 114 Технологическая схема окисления циклогексанола в адипиновую кислоту

1 — насос, 2, 4 — реакторы, 3, 5 — сепараторы, 6, 7 — скрубберы, 8 — вакуум-ректификационная колонна, 9 — кристаллизатор, 10 — центрифуга, 11 — дефлегматор, 12 — кипятильник

в скруббере 6. Отдувочный газ вместе с оксидами азота после генераторов 3 и 5 поступает в скруббер 7, орошаемый слабой азотной кислотой, которая «укрепляется» до необходимой для окисления концентрации (60 %). Газ после этого скруббера подвергают санитарной очистке и сбрасывают в атмосферу.

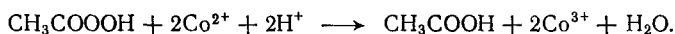
Оксидат из скруббера 6 направляют в вакуум-ректификационную колонну 8, где отгоняется валериановая кислота. Кубовую жидкость колонны 8 охлаждают в кристаллизаторе 9, выпавшие кристаллы адипиновой кислоты отделяют от маточного раствора на центрифуге 10. Адипиновую кислоту подвергают дополнительной очистке перекристаллизацией.

Маточный раствор представляет собой смесь щавелевой, янтарной, глутаровой и части адипиновой кислоты, растворенных в слабой азотной кислоте. Разработан ряд способов его переработки с целью регенерации азотной и дикарбоновых кислот. Вначале маточный раствор упаривают и получают слабую азотную кислоту, которая идет на «укрепление». Затем можно выделить дикарбоновые кислоты — дробной кристаллизацией, экстракцией, превращением в сложные эфиры и т. д.

Описанный двухстадийный метод получения адипиновой кислоты включает окисление циклогексана воздухом и окисление циклогексанола азотной кислотой, соответствующие установки разделения и очистки продуктов; все это связано с повышенными капиталовложениями. В то же время попытки одностадийного окисления циклогексана в среде оксидата дают низкий выход адипиновой кислоты.

Одностадийное окисление циклогексана в адипиновую кислоту. Недавно был разработан другой одностадийный процесс, дающий значительно лучшие результаты. Окисление циклогексана воздухом осуществляют в растворе уксусной кислоты при 100—100°C в присутствии катализатора (ацетата кобальта) и промотора (ацетальдегида или метилэтилкетона).

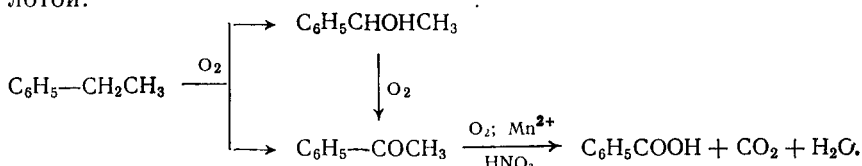
Роль промотора, видимо, состоит в том, что получающаяся при его окислении перуксусная кислота окисляет Co^{2+} в Co^{3+}



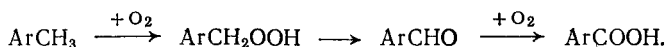
Эта форма катализатора способна к прямому окислению циклогексана или промежуточных продуктов его окисления, которое протекает более селективно, чем обычный радикально-цепной процесс. Сообщается, что при 80—90 %-й степени конверсии циклогексана достигается 70—75 %-я селективность по адипиновой кислоте. Окисление ведут в барботажной колонне; из реакционной массы затем отгоняют непревращенный циклогексан, уксусную кислоту и образовавшуюся воду. Воду выводят из системы, а циклогексан и уксусную кислоту возвращают на окисление. На следующей установке разделения отгоняют побочные вещества и регенерируют катализатор; адипиновую кислоту направляют на очистку.

Окисление метилбензолов в ароматические кислоты

Ранее уже встречалось окисление этил- и изопропилбензола в соответствующие гидропероксиды. Если процесс катализируют солями металлов переменной валентности, продуктами окисления этих алкилбензолов молекулярным кислородом являются спирты и ацетофенон, а карбоновые кислоты получаются лишь при катализе солями марганца или при окислении азотной кислотой:

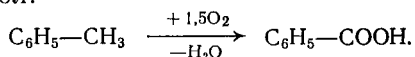


Поэтому для синтеза ароматических кислот наиболее подходят метильные производные бензола, радикально-цепное окисление которых протекает через стадии образования первичного гидропероксида и альдегида:



Ароматические кислоты, получаемые методом жидкофазного окисления

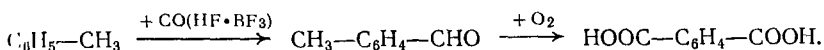
Бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (кристаллическое вещество; т. пл. 122°C) может быть получена окислением различных моноалкилбензолов, но практически используют наиболее доступный из них толуол:



В основном органическом и нефтехимическом синтезе бензойная кислота приобрела важное значение только в последнее время, причем этому способствовало наличие избыточных ресурсов толуола. О новом методе получения фенола из бензойной кислоты уже говорилось выше. Кроме того, имеется метод ее переработки в капролактам (глава 9), а также в ароматические дикарбоновые кислоты. Бензойная кислота применяется и как консервант в сельском хозяйстве.

Терефталевая кислота $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ тоже является кристаллическим веществом (т. возг. 300°C). По сравнению с бензойной и изомерными ей дикарбоновыми кислотами она наименее растворима в воде и органических жидкостях. Терефталевая кислота и ее диметилловый эфир (диметилтерефталат) играют важную роль в производстве синтетического волокна лавсан (терилен) — продукта их поликонденсации с этиленгликолем. Для получения терефталевой кислоты применяют в качестве сырья *n*-ксилол. Так как он сравнительно дорог, был пред-

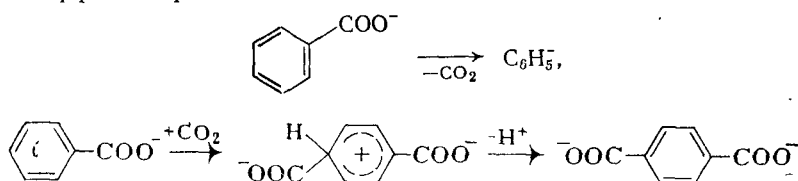
возможен ряд способов синтеза терефталевой кислоты из менее дефицитного толуола. Один способ состоит в получении *n*-толуилового альдегида и его окислении в кислоту:



При другом методе ведут диспропорционирование солей ароматических кислот при 400—450°C в присутствии катализаторов (карбонат, оксид или органические соли кадмия):

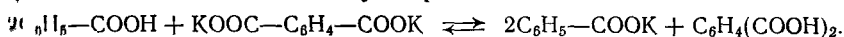


Исследованиями в атмосфере меченого диоксида углерода установлено, что эти процессы в действительности протекают путем отщепления CO_2 и последующего карбоксилирования ароматического ядра, чему способствует положительный индуктивный эффект карбоксилатного иона:

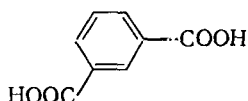


По этой причине диспропорционирование более успешно протекает под давлением CO_2 (0,3—1 МПа).

Этим путем из толуола через бензойную кислоту и ее соль можно получать терефталевую кислоту, однако в первоначальном варианте метод не нашел применения из-за двух главных недостатков: смесь находится в твердом состоянии, что неудобно для транспортирования и других операций, и велик расход щелочи (для получения солей) и серной кислоты (для выделения свободной терефталевой кислоты), причем в виде трудноиспользуемого отхода образуется сульфат калия. В последнее время сообщается об устранении этих недостатков: процесс ведут в легко транспортируемой суспензии солей в диметилтерефталате, и для получения бензоата калия и выделения свободной терефталевой кислоты используют реакцию солевого обмена:



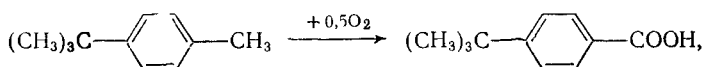
Изофталевая (м-бензолдикарбоновая) кислота



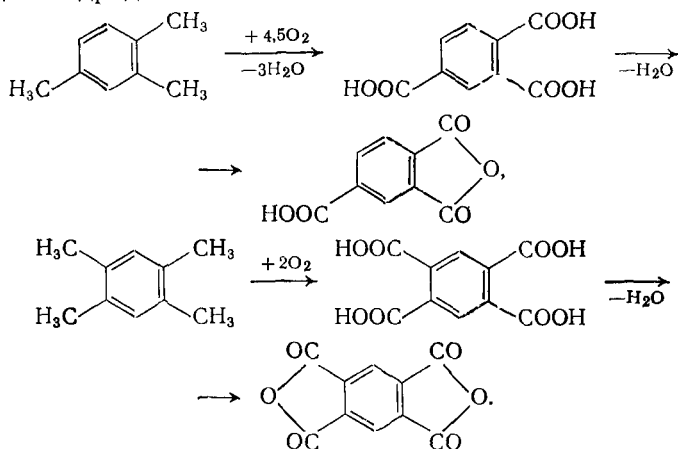
применяется для производства полиэфиров. Ее получают аналогично терефталевой кислоте — жидкофазным окислением *m*-ксилола.

n-трет-Алкилбензойные кислоты, особенно *n*-трет-бутилбензойная кислота, вырабатывают окислением *n*-трет-бутилтолуола

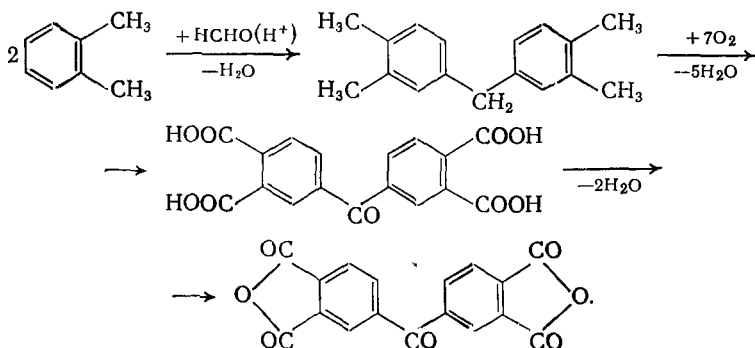
(их используют для синтеза ценных маслорастворимых алкильных полимеров).



В последние годы важное значение приобрели ароматические поликарбоновые кислоты, которые являются исходными веществами для производства термостойких полимеров. *Тримеллитовая* (1,2,4-бензолтрикарбоновая) кислота и ее моноангидрид образуются, подобно дикарбоновым ароматическим кислотам, при окислении псевдокумола (1,2,4-триметилбензола); аналогичным образом из дуrola путем жидкофазного окисления можно получать *пиромеллитовую* (1,2,4,5-бензолтетракарбоновую) кислоту и ее диангидрид:



Бензофенонтетракарбоновую кислоту и ее диангидрид получают из *о*-ксилола путем следующих превращений, включающих стадию жидкофазного окисления:



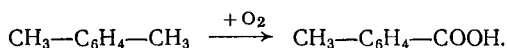
Представляют интерес также *дифенилсульфонтетракарбоновая кислота* и ее диангидрид, *нафталиндикарбоновые кис-*

лоты, нафталевая кислота и ее ангидрид (получаемые из аце-нафтена), нитробензойная кислота (получаемая из нитротолуола).

Окисление метилбензолов в среде исходных веществ

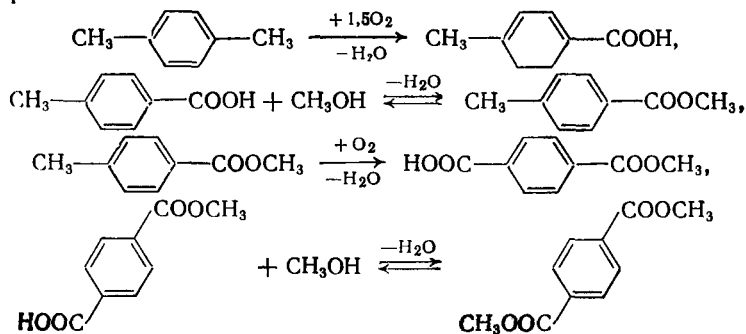
Традиционный метод окисления в жидкой фазе исходных веществ применяют и для ароматических соединений; наиболее эффективными катализаторами для этого являются растворимые соли кобальта. Окисление осуществляют воздухом под давлением, необходимым для поддержания смеси в жидком состоянии. Ароматические кислоты стабильны к дальнейшему окислению, поэтому реактором для непрерывного окисления может служить простая барботажная колонна с тем или иным способом отвода реакционного тепла (см. рис. 103а и б).

Если толуол окисляется в бензойную кислоту достаточно просто и в мягких условиях (при 100—150 °С и небольшом давлении), то окисление ксилолов и вообще полиметилбензолов молекулярным кислородом в присутствии солевых катализаторов обычно завершается образованием лишь монокарбоновой кислоты. Так, из *n*-ксилола получается *n*-толуиловая кислота, из *m*-ксилола — *m*-толуиловая и т. д.:



Это объясняется тем, что карбоксильная группа толуиловой кислоты сильно дезактивирует метильную группу, препятствуя ее окислению. В более жестких условиях (260—280 °С и ≈ 7 МПа) можно окислить и вторую метильную группу, но выход дикарбоновой кислоты составит всего 40—60 %.

Было, однако, замечено, что перевод карбоксильной группы в сложноэфирную снимает дезактивирующее действие карбоксильной группы. На этой основе разработан четырехстадийный процесс получения диметилтерефталата, состоящий в окислении *n*-ксилола в *n*-толуиловую кислоту, этерификации последней метиловым спиртом, окислении эфира *n*-толуиловой кислоты в моноэфир терефталевой кислоты и его этерификации в диметилтерефталат:



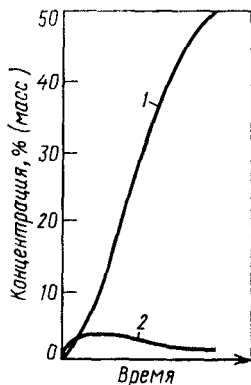


Рис 115 Зависимость накопления продуктов окисления толуола от степени конверсии
1 — бензойная кислота, 2 — бензальдегид

При получении поликарбоновых кислот (тримеллитовая, пиромеллитовая) число стадий и трудности разделения продуктов возрастают. Поэтому было предложено проводить окисление вначале воздухом и завершать процесс при действии азотной кислоты.

Типичные кривые накопления продуктов реакции при окислении метильных групп алкилароматических соединений

изображены на рис 115. Видно, что концентрация альдегида проходит через максимум. При 50—60 % -й степени конверсии углеводорода наблюдается торможение окисления, по-видимому, связанное не только с уменьшением концентрации углеводорода, но и с влиянием образующихся продуктов. Чем выше температура, тем больше степень превращения, при которой начинается торможение. Этим определяется оптимальная степень конверсии при жидкофазном окислении боковых цепей алкилароматических соединений. После отделения кислоты непревращенный углеводород и промежуточные продукты снова возвращают на окисление.

Катализатор в виде растворимой в углеводороде соли металла (резинат, нафтенат кобальта или соль кобальта и той же кислоты, которая образуется при окислении) используют в количестве 0,05—0,2 %. Температура, необходимая для достижения высокой скорости окисления, обычно находится в пределах 120—200 °С, причем ее выбор иногда обусловлен растворимостью кислоты в реакционной массе. В случае окисления воздухом при 120—200 °С для сохранения реакционной массы в жидком состоянии и уменьшения ее уноса требуется повышенное давление (обычно от 0,2 до 1—2,0 МПа). Тогда часть выделяющегося тепла отводится за счет испарения образующейся воды и углеводорода (концентрация углеводорода в газовой фазе не должна находиться в пределах взрываемости).

Выход ароматических кислот обычно составляет $\approx 90\%$, иногда достигая 95—97 %. Побочными продуктами более глубокого окисления метильных групп алкилароматических соединений являются муравьиная кислота и диоксид углерода. Кроме того, образуются побочные продукты неполного окисления. К таковым при окислении *n*-ксилола относится *n*-карбоксибензальдегид, который вызывает окраску полимера.

Производство диметилтерефталата. При упомянутом ранее четырехстадийном методе получения диметилтерефталата из *n*-ксилола оказалось выгодным в одном реакционном аппарате совмещать стадии окисления *n*-ксилола и метил-*n*-толуилата.

В одном эфиризаторе проводятся и обе реакции этерификации — *n*-толуиловой кислоты и монометилтерефталата. Это позволяет повысить растворимость кислот в реакционной массе, сократить число стадий и аппаратов и проводить разделение продуктов только после этерификации.

Технологическая схема производства диметилтерефталата изображена на рис. 116. Окисление смеси *n*-ксилола и метил-*n*-толуилата (в отношении 1:2) проводится в барботажной колонне 1 с охлаждающими змеевиками при 140—180 °С и 0,6—1 МПа. Воздух, предварительно очищенный от примесей и сжатый до рабочего давления, подают в нижнюю часть колонны через распределительную трубу. Барботируя через реакционную массу, он захватывает пары ксилола, которые конденсируются в холодильнике 2, и конденсат возвращается на окисление. Остатки ксилола из отходящего воздуха улавливают активным углем (на схеме не показано). В периодическом процессе окисление заканчивают при остаточной концентрации *n*-ксилола в реакционной массе 1 % и степени конверсии метил-*n*-толуилата ≈ 50 %. Оксидат содержит 20—25 % *n*-толуиловой кислоты, 30 % ее метилового эфира, 11—15 % терефталевой кислоты, 20—25 % ее моноэфира, а также небольшие количества диметилтерефталата и смолистых примесей. Из-за наличия в исходном *n*-ксилоле примесей его изомеров и этилбензола в оксидате появляются фталевая, изофталевая и бензойная кислоты и их эфиры.

Реакционная масса сливается в промежуточный сборник 3, откуда насосом 4 высокого давления непрерывно подается на

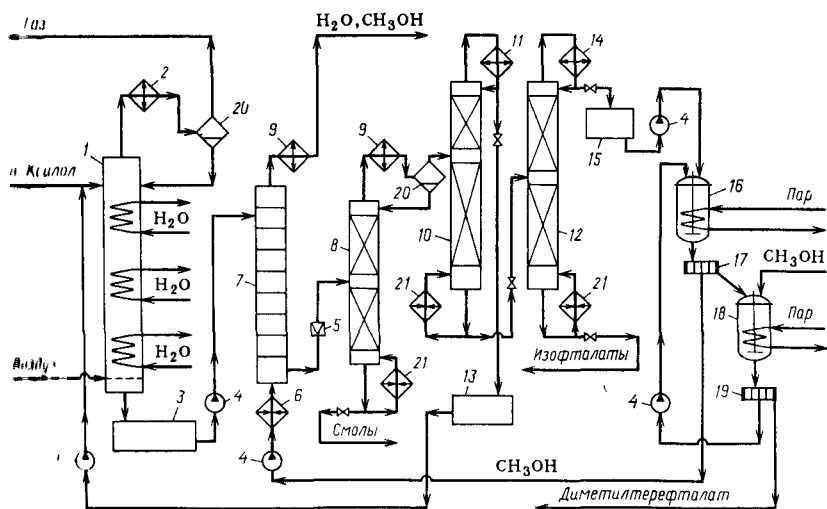


Рис. 116. Технологическая схема производства диметилтерефталата:

1 — окислительная колонна; 2 — холодильник; 3, 13, 15 — сборники; 4 — насосы; 5 — реакционный лентиль; 6 — испаритель-перегреватель; 7 — эфиризатор; 8 — испаритель; 9 — конденсатор; 10, 12 — ректификационные колонны; 11, 14 — конденсаторы-дефлегматоры; 16, 18 — автоклавы; 17, 19 — центрифуги; 20 — сепараторы; 21 — кипятильники

этерификацию в верхнюю часть эфиризатора 7. Эфиризатор имеет колпачковые тарелки, и жидкость стекает по ним сверху вниз. Противотоком к ней движутся пары метилового спирта, перегретые в испарителе 6. За счет их тепла этерификация идет при $\approx 250^\circ\text{C}$ и $\approx 2,5$ МПа. При этом пары спирта, подаваемого в избытке, уносят образующуюся воду, способствуя более полному завершению обратимого процесса этерификации. Выходящие из аппарата 7 пары метанола и воды полностью конденсируются в конденсаторе 9, и из этой смеси на специальной установке регенерируют метанол.

Эфиры, выходящие с низа эфиризатора 7, дросселируют и подвергают вакуум-перегонке при остаточном давлении 133 гПа. Вначале в испарителе 8 отгоняют смесь эфиров от менее летучих смолистых примесей. Легкий погон из ректификационной колонны 10 представляет собой метил-*n*-толуилат. Он конденсируется в конденсаторе-дефлегматоре 11. Часть его идет на орошение колонны, а остальное количество стекает в сборник 13, откуда направляется на окисление. Эфиры дикарбоновых кислот из куба колонны 10 поступают на вакуум-ректификацию в насадочную колонну 12, где более летучий диметилтерефталат отгоняется от диметиловых эфиров изомерных дикарбоновых кислот («изофталаты»). В конденсаторе-дефлегматоре 14 эфир конденсируется; часть его возвращается на орошение колонны, а остальной продукт стекает в сборник 15. Кубовый остаток из колонны 12 еще содержит значительное количество диметилтерефталата. Его направляют на кристаллизацию из метанольных растворов, на схеме не показанную. «Изофталаты» лучше растворяются в метаноле, и диметилтерефталат отделяют и от них в виде кристаллов, возвращая его на ректификацию.

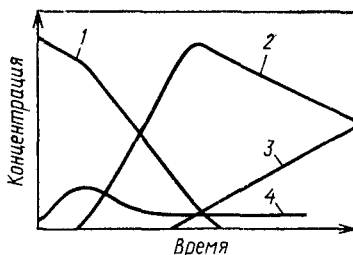
Для окончательной очистки от побочных продуктов и получения диметилтерефталата высокой чистоты (99,9 %) сырой продукт из сборника 15 подвергают двух-трехступенчатой перекристаллизации из метанольных растворов. Для этого его растворяют в метаноле при 100°C в автоклавах 16 и 18, отфильтровывают, промывают и отжимают на центрифугах 17 и 19. При этом фильтрат от последующей стадии кристаллизации используется как растворитель для предыдущей, а фильтрат от первой стадии направляется в испаритель-перегреватель 6 и далее на этерификацию. Суммарный выход диметилтерефталата с учетом всех потерь составляет 85—90 %.

Одностадийное окисление метилбензолов в растворе уксусной кислоты

Ввиду недостатков рассмотренного выше способа многостадийного окисления ди- и полиметилароматических соединений в ди- и поликарбоновые кислоты проводились исследования одностадийного процесса. В результате было найдено несколько вариан-

Рис. 117. Зависимость накопления продуктов окисления ксилолов с кобальт-бромидным катализатором от степени конверсии:

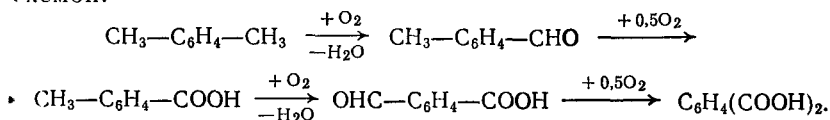
1 — ксилолы; 2 — толуиловые кислоты; 3 — фталевые кислоты; 4 — альдегиды



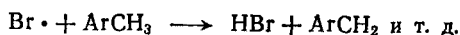
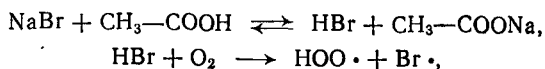
гов синтеза, общей чертой которых является использование уксусной кислоты в качестве растворителя.

В одной группе способов применяют промоторы окисления (ацетальдегид, метилэтилкетон, паральдегид) и ацетат кобальта в качестве катализатора. Промоторы окисляются вместе с ароматическим углеводородом, образуя уксусную кислоту. Их роль скорее всего состоит в поддержании кобальта в активном трехвалентном состоянии за счет окисления двухвалентной формы промежуточно образующимися пероксикислотами. Более широкое применение нашел другой вариант одностадийного процесса — с кобальтовым или кобальтмарганцевым катализатором и промотирующей добавкой бромидов, особенно NaBr.

Изучение окисления ксилолов в присутствии металлобромидных катализаторов показало, что процесс проходит через два резко разграниченных этапа (рис. 117, кривые 2 и 3). Вначале окисляется только одна метильная группа, и лишь после исчерпания свободного ксилола начинается превращение монокарбоновой кислоты в дикарбоновую, причем вторая стадия протекает медленнее первой. Кривая 4 накопления альдегидов имеет максимум вскоре после начала реакции, а затем концентрация альдегидов снижается, не увеличиваясь и на втором этапе окисления. Таким образом, процесс идет в соответствии со схемой:

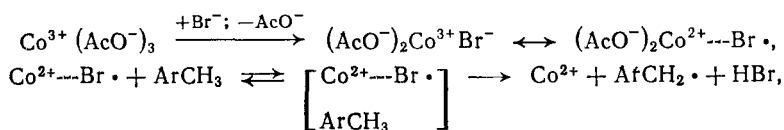


Механизм действия металлобромидных катализаторов еще недостаточно ясен. Известно, что при окислении различных веществ в их присутствии порядок реакции по исходным реагентам и компонентам катализатора очень разный. Предполагают, что из бромидов сначала образуется бромид водорода, который окисляется до атомарного брома, участвующего в зарождении цепи:



По видимому, более обоснована другая точка зрения, согласно которой катализатор функционирует в виде смешанной соли

трехвалентного кобальта, когда бром приобретает свойства радикала, а углеводород вовлекается в реакцию за счет переноса электрона через бромид-ион:



вследствие чего дезактивирующее влияние карбоксильных групп проявляется не в столь сильной степени, как при обычном катализе в отсутствие бромидных промоторов.

Одностадийный метод окисления ксиололов в дикарбоновые кислоты реализован в промышленности и даже вытесняет прежний многостадийный синтез терефталевой и изофталевой кислот. Окисление ксиололов проводят воздухом в растворе уксусной кислоты при 125—275°C (лучше при 150°C) и давлении до 4 МПа. Реактором служит барботажная колонна или аппарат с мешалкой; выделяющееся тепло отводят за счет испарения углеводорода, воды и уксусной кислоты. Уксусную кислоту и катализатор после отделения продуктов снова подают на окисление, но образующаяся вода замедляет реакцию, поэтому воду надо удалять из рециркулирующей уксусной кислоты.

На рис. 118 изображена схема одностадийного получения терефталевой кислоты окислением *n*-ксилола. В реактор 1 подают *n*-ксилол, воздух, рециркулирующую уксусную кислоту и катализатор (потери двух последних компонентов восполняют, подавая свежий раствор катализатора в уксусной кислоте, что на схеме не изображено). Реакционное тепло отводят за счет испарения уксусной кислоты и воды, пары которых конденсируют

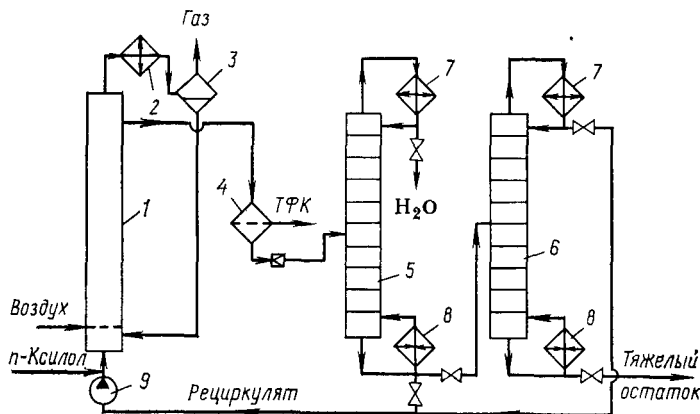


Рис. 118 Технологическая схема одностадийного синтеза терефталевой кислоты

1 — реактор, 2 — холодильник, 3 — сепаратор, 4 — центрифуга, 5 — ректификационная колонна, 6 — колонна регенерации уксусной кислоты, 7 — дефлегматоры, 8 — кипятильники, 9 — насос

ся в холодильнике 2. Конденсат отделяют от воздуха в сепараторе 3 и возвращают в реактор.

Реакционная масса представляет собой суспензию терефталевой кислоты в растворителе. Эту суспензию фильтруют в центрифуге (или на фильтре) 4, на которой терефталевую кислоту промывают свежей уксусной кислотой и направляют на очистку. От фильтра отгоняют воду в ректификационной колонне 5; из куба уксусная кислота с растворенным в ней катализатором возвращается в реактор 1. В кислоте при многократной циркуляции накапливаются смолистые примеси, поэтому часть кислоты отводят в колонну 6 для регенерации. Уксусная кислота отгоняется от тяжелого остатка и возвращается в цикл. Остаток сжигают или регенерируют из него кобальт.

Для терефталевой кислоты, полученной одностадийным методом, нужна специальная очистка от *n*-карбоксибензальдегида (при двухстадийном синтезе очистка достигается при получении и кристаллизации эфира). Для этого применяют способ гидрирования в водной суспензии при высоких температуре и давлении, когда примеси переводятся в более растворимые соединения (оксикислоты) и переходят в воду. Предложено вести очистку терефталевой кислоты путем ее этерификации в диметилтерефталат и перекристаллизации последнего. Возможен прямой синтез достаточно чистой терефталевой кислоты (не требующей специальной очистки) в присутствии кобальтмарганец-бромидного катализатора при оптимальных параметрах процесса.

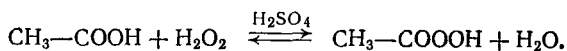
Окисление насыщенных альдегидов и спиртов

В этом разделе рассматриваются радикально-цепные реакции окисления по уже имеющимся в молекуле функциональным группам: альдегидным (получение кислот, карбоновых кислот и ангидридов) и гидроксидным во вторичных спиртах (получение кетонов и пероксида водорода).

Окисление альдегидов

Синтез пероксикислот приобретает все более важное значение в связи с их применением для производства α -оксидов (глава 6); и также для получения капролактама (глава 9).

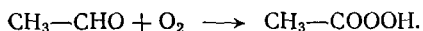
Из пероксикислот промышленное значение получила наиболее дешевая *перуксусная кислота*. Классический способ ее получения состоит в этерификации уксусной кислоты пероксидом водорода при катализе серной кислотой:



Равновесные отношения при этой реакции примерно такие же, как при этерификации первичных спиртов ($K \approx 4$). Для

повышения степени конверсии берут избыток уксусной кислоты, отгоняя, кроме того, часть воды в вакууме.

Пероксид водорода является, однако, дорогостоящим веществом, поэтому более экономичны способы получения перуксусной кислоты окислением ацетальдегида:



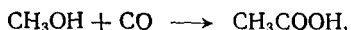
Побочным продуктом является уксусная кислота.

Имеется несколько способов осуществления этого процесса, реализованных в промышленном или крупном опытном масштабе. В одном из них окисление ведут кислородом при 0°C в растворе ацетона или этилацетата, инициируя реакцию озонном. В другом процессе ведут окисление воздухом в растворе этилацетата при 30—40°C и 2,5—4 МПа, используя в качестве катализатора ацетат кобальта (0,0003 %). Степень конверсии ацетальдегида составляет 28 % при селективности более 90 %. Реакционный раствор подвергают ректификации. Проведен и синтез в газовой фазе при 160—180°C и недостатке кислорода, вводимого в нескольких местах по длине реактора. При степени конверсии ацетальдегида 15—20 % селективность составляет 80 %.

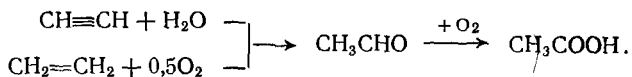
Практика эксплуатации установок окисления ацетальдегида в перуксусную кислоту показала надежность принятых мер безопасности, что открывает возможности для дальнейшего развития экономичных методов синтеза на основе этого окислительного агента.

Синтез уксусной кислоты. Уксусная кислота CH_3COOH (т. кип. 118°C, т. пл. 16,6°C) полностью смешивается с водой и многими органическими растворителями. Она является важнейшей из алифатических кислот и широко применяется в пищевых целях, в качестве растворителя, промежуточного продукта для синтеза монохлоруксусной кислоты, растворителей — сложных эфиров уксусной кислоты (этилацетат, бутилацетат и др.), мономеров (винилацетат) и других ценных веществ.

Раньше уксусную кислоту получали сухой перегонкой древесины и биохимическим окислением этанола. Из синтетических методов выше описан способ окисления *n*-бутана или легкого бензина, не получивший широкого распространения. Наиболее новым и экономичным является синтез из метанола и СО реакцией карбонилирования (глава 8):

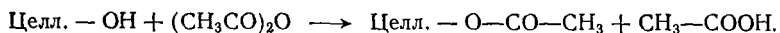


который можно базировать на угле. Пока наибольшее практическое значение имеет окисление ацетальдегида:



Однако в общем балансе по уксусной кислоте следует прежде всего учитывать ее количество, рекуперированное из

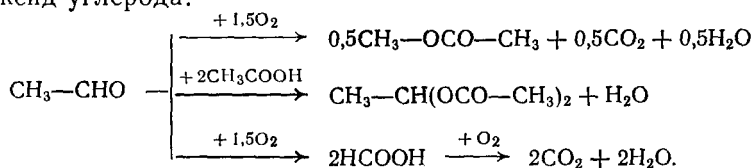
производства ацетата целлюлозы, где при этерификации уксусным ангидридом используется только одна из ацетильных групп:



Эта рекуперированная кислота может покрыть более половины общей потребности в ней, в особенности учитывая рассматриваемый ниже совместный синтез уксусной кислоты и ее ангидрида из ацетальдегида.

При жидкофазном окислении ацетальдегида в уксусную кислоту в качестве катализатора чаще всего используют ацетат марганца [0,05—0,1 % (масс.) по отношению к ацетальдегиду], проводя реакцию при 50—80 °С. Выбор и количество катализатора и температура во многом определяются тем, чтобы создать благоприятное соотношение между скоростями отдельных стадий цепного процесса. Так, применение других катализаторов (соли кобальта, меди, железа) и снижение температуры ведут к чрезмерному накоплению пероксикислоты, что увеличивает взрывоопасность производства. Верхний предел допустимых температур ограничивается высокой летучестью ацетальдегида и усиленным развитием побочных реакций, снижающих выход уксусной кислоты.

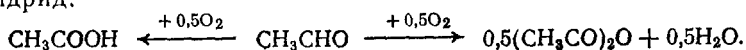
Побочными продуктами при окислении ацетальдегида являются метилацетат, этилидендиацетат, муравьиная кислота и диоксид углерода:



Из-за высокой летучести ацетальдегида (т. кип. 21 °С) его окисление ведут в растворе уксусной кислоты, используя обычный или обогащенный кислородом воздух или технический кислород при 65—70 °С и 0,4—0,5 МПа. Реактором служит барботажная колонна сохлаждающими змеевиками (см. рис. 103, б), причем газ-окислитель вводят в несколько мест по высоте колонны. Сырую кислоту отводят через боковой перелив и подвергают ректификации: вначале отгоняют легколетучие вещества (метилацетат, непревращенный ацетальдегид), а затем уксусную кислоту, оставляя в кубе тяжелый остаток (этилидендиацетат, смолы). Для получения высококачественной кислоты проводят окисление примесей перманганатом и заключительную ректификацию.

Совместный синтез уксусной кислоты и уксусного ангидрида.

Ранее уже говорилось, что в определенных условиях при окислении альдегида параллельно с карбоновой кислотой образуется ангидрид:



Поскольку при образовании ангидрида неизбежно выделяется вода, способная гидролизовать его в кислоту, одним из условий совмещенного синтеза ангидрида и кислоты является быстрое удаление воды. Для этого применяли азеотропные добавки (этилацетат, диизопропиловый эфир), но впоследствии было установлено, что можно обойтись без них. Главнейшими же факторами, регулирующими относительный выход кислоты и ангидрида, оказались:

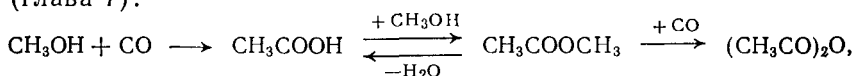
1) состав гомогенного катализатора, а именно смесь солей кобальта или марганца с медными солями ($\text{Co} + \text{Cu}$, $\text{Mn} + \text{Cu}$) в примерном отношении $1:(1 \div 3)$, а также его высокая концентрация в реакционном растворе;

2) применение разбавленного газа-окислителя [7—9 % (об.) O_2] и осуществление процесса в диффузионной или близкой к ней области (что способствует снижению концентрации кислорода в жидкости и повышению концентрации радикалов $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}=\text{O}$, через которые образуется ангидрид).

При описанных условиях соотношение образующихся кислоты и ангидрида может быть доведено до $(3 \div 5):(7 \div 5)$.

Производство уксусного ангидрида из солей уксусной кислоты и хлорангидридов неорганических кислот, а также дегидратацией уксусной кислоты и через кетен было рассмотрено в главе 3.

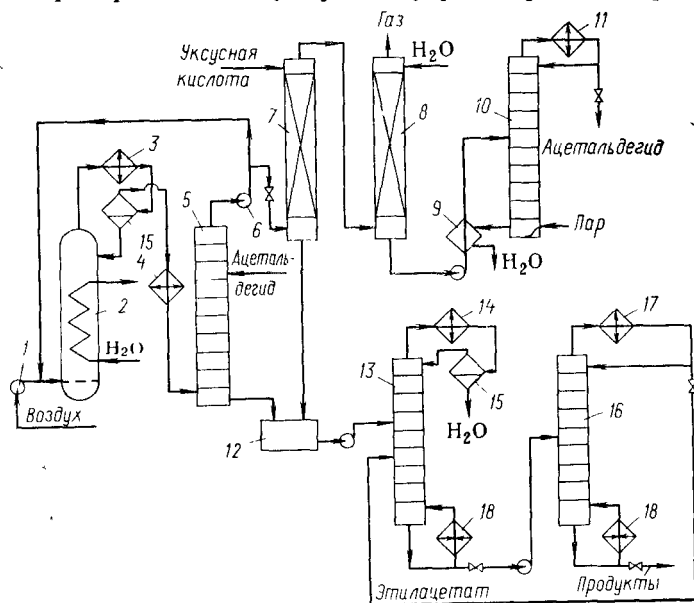
Более экономичен метод прямого окисления ацетальдегида в смесь уксусного ангидрида и уксусной кислоты, при котором получается два ценных продукта. В последнее время становится перспективным способ карбонилирования метилацетата (глава 7):



который можно базировать на метаноле и угле.

Для совместного синтеза используют два способа. В первом случае процесс осуществляют в барботажной колонне в среде этилацетата при 50—70 °С и $\approx 0,4$ МПа. Окисление ведут воздухом (а не кислородом) в присутствии смешанных катализаторов (например, ацетаты меди и кобальта в отношении 10:1 или 2:1). Растворитель, ацетальдегид и катализаторный раствор непрерывно подают в окислительную колонну, и барботируют воздух через реакционную смесь. Пары, уходящие с воздухом, конденсируются в обратном холодильнике; воду отделяют, а этилацетат возвращают в колонну. Летучий ацетальдегид поглощают из газа водой, регенерируя его при последующей отгонке. Реакционную массу выводят из окислительной колонны и направляют на разделение, отгоняя в первую очередь смесь растворителя с водой и непревращенным ацетальдегидом. Затем в других колоннах последовательно отгоняют уксусную кислоту, уксусный ангидрид, а катализаторный раствор возвращают на стадию окисления.

При втором способе окисление проводят при 55—60 °С в отсутствие постороннего растворителя с теми же катализаторами (например, ацетаты меди и кобальта в соотношении 3 : 1) при помощи воздуха, обедненного кислородом [7—9 % (об.) O₂]. В реактор, представляющий собой колонну с размещенными в ней змеевиками для охлаждения, подают смесь свежего воздуха с рециркулирующим газом, содержащим пары ацетальдегида. Реакционная масса состоит в основном из уксусной кислоты и уксусного ангидрида, в которых растворен катализатор. Отличительная особенность метода — подача в реактор большого количества газа через специальный газораспределитель, что способствует сильной турбулизации жидкости. Продукты отводятся (в виде паров) с уходящим газом, а катализаторный раствор остается в реакторе и работает длительное время — пока не потеряет свою активность.



1 — воздушная подушка; 2 — реактор; 3, 4 — холодильники; 5 — сатуратор; 6 — газодувка; 7 — скруббер; 8 — абсорбер; 9 — теплообменник; 10, 16 — ректификационные колонны; 11, 14, 17 — дефлегматоры; 12 — сборник; 13 — колонна азеотропной осушки; 15 — сепаратор; 18 — кипятильники

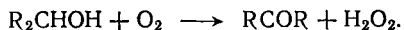
через катализаторный раствор, захватывая с собой пары продуктов. Парогазовую смесь частично охлаждают водой в холодильнике 3 и возвращают полученный конденсат в реактор, чтобы в нем был постоянный уровень жидкости. Затем проводят дополнительное охлаждение в холодильнике 4 и сатураторе 5 — туда вводится ацетальдегид, и за счет его испарения из газа конденсируются остатки продуктов.

Парогазовую смесь с верха сатуратора 5 забирают циркуляционной газодувкой 6 и возвращают на смешение со свежим воздухом и затем в реактор. Однако часть циркулирующего газа приходится выводить из системы, чтобы не допустить чрезмерного разбавления. Этот отходящий газ, содержащий большое количество ацетальдегида, промывают в скруббере 7 небольшим количеством уксусной кислоты (для поглощения паров уксусного ангидрида) и затем в абсорбере 8 водой, которая улавливает весь ацетальдегид. Из полученного раствора в ректификационной колонне 10 с рассольным дефлегматором 11 регенерируют ацетальдегид, возвращаемый затем в сатуратор 5 и на реакцию. Отработанный воздух после абсорбера 8 сбрасывают в атмосферу.

Конденсат после сатуратора 5 и скруббера 7 стекает в сборник 12. Этот сырой продукт содержит 58—60 % (масс.) уксусного ангидрида, 28—30 % (масс.) уксусной кислоты, 9—10 % (масс.) воды, 1—1,2 % (масс.) этилидендиацетата, немного ацетальдегида и формальдегида. Ввиду возможности гидролиза ангидрида (особенно при повышенной температуре) в первую очередь осуществляют азеотропную отгонку воды с этилацетатом в колонне 13 с дефлегматором 14 и сепаратором 15. Затем от смеси продуктов в колонне 16 отгоняют этилацетат, возвращаемый на азеотропную отгонку. Уксусную кислоту и уксусный ангидрид получают в чистом виде после дополнительной ректификации, на схеме не изображенной. Выход продуктов 95 % от теоретического.

Окисление вторичных спиртов. Получение пероксида водорода

При каталитическом окислении вторичных спиртов образуются кетоны, которые окисляются дальше с деструкцией цепи и образованием карбоновых кислот. Иной результат получается при окислении вторичных спиртов без катализаторов: при 90—140 °С они превращаются в кетон и пероксид водорода:



При постепенном накоплении продуктов реакции развиваются деструктивные процессы, ведущие к образованию карбоновых кислот. Последние оказывают каталитическое влияние на разложение пероксида водорода, вследствие чего кривая его накопления в реакционной смеси проходит через максимум (рис. 120). Поэтому процесс ведут до небольшой степени кон-

Рис. 120. Зависимость выхода продуктов при окислении изопропанола от степени конверсии:

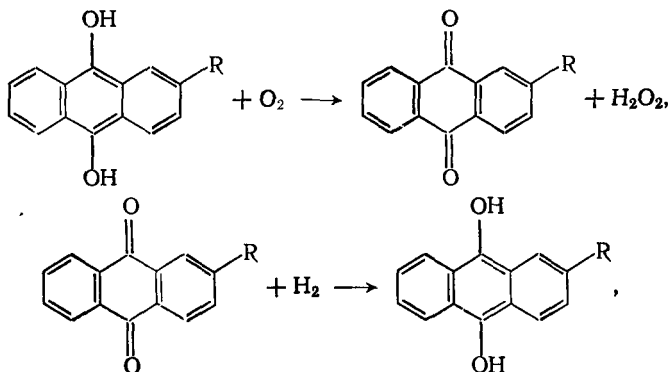
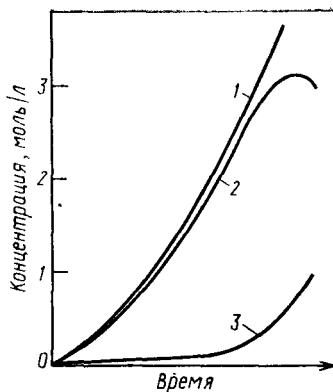
1 — ацетон; 2 — перексид водорода; 3 — карбоновые кислоты

версии и получают разбавленный раствор продуктов в спирте, возвращая последний на окисление.

В промышленности таким образом окисляют изопропанол, получая ацетон и перексид водорода. Процесс ведут в барботажной колонне при 90—140 °С и 1,4—2,1 МПа.

Инициатором является сам перексид водорода, который (при пуске установки или в периодических условиях) добавляют к спирту в концентрации 0,5—1 %. Полученную смесь разбавляют водой, добавляют ингибитор разложения пероксида и перегоняют, выделяя ацетон, непревращенный спирт и водный раствор пероксида водорода. Этот процесс рассматривается главным образом как источник получения пероксида водорода и имеет преимущество в том, что одновременно с H_2O_2 образуется еще один ценный продукт — ацетон.

Другой способ производства пероксида водорода, аналогичный только что описанному, состоит в окислении 2-алкилантрагидрохинона в растворе ароматического углеводорода (ксилол) и октанола-2 (выбор 2-алкилантрахинона и смешанного растворителя обусловлен условиями лучшей растворимости). Окисление ведут воздухом в пустотелой, насадочной или секционированной колонне при 40—80 °С и давлении до 0,7 МПа. Образовавшийся перексид водорода экстрагируют водой, а раствор 2-алкилантрахинона направляют на гидрирование с никелевым катализатором:



Гидрирование проводят примерно до 50 %-й степени конверсии хинона, что соответствует образованию более растворимого

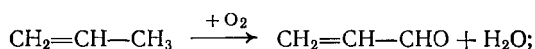
хингидрона, после чего раствор снова поступает на окисление. Этим путем осуществляется окислительно-восстановительный цикл, приводящий к образованию пероксида водорода из молекулярного кислорода и водорода. По сравнению с электрохимическим синтезом пероксида водорода, при органических методах его производства расходуется гораздо меньше электроэнергии.

Пероксид водорода широко применяется в медицине, в качестве отбеливающего средства, как промежуточный продукт органического синтеза (получение органических пероксидов эпоксидных соединений, гликолей, пероксикислот) и как окислитель для жидкостных ракетных систем

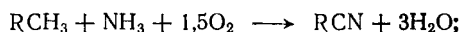
ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Гетерогенно-каталитическое окисление приобрело большое значение для осуществления ряда процессов, которые нельзя успешно реализовать при помощи радикально-цепных реакций окисления. Среди них важнейшими являются следующие:

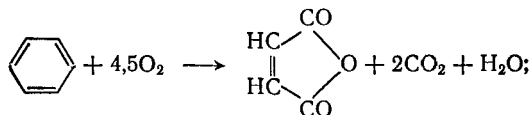
1) окисление олефинов и их производных по насыщенному атому углерода с сохранением двойной связи:



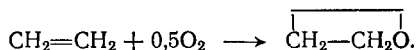
2) окислительный аммонолиз олефинов и других углеводородов с получением нитрилов:



3) окисление ароматических и других углеводородов с образованием внутренних ангидридов ди- или тетракарбоновых кислот:



4) прямой синтез этиленоксида:



Все эти процессы имеют очень большое практическое значение, так как получаемые продукты широко используются в качестве мономеров (акриловая и метакриловая кислоты, акрилонитрил, малеиновый и фталевый ангидриды) и промежуточных продуктов для синтеза пластификаторов, растворителей, других мономеров и т. д. (фталевый ангидрид, этиленоксид, нитрилы, акролеин).

Гетерогенные катализаторы окисления и механизм реакций. Среди катализаторов гетерогенного окисления органических веществ практическое значение приобрели следующие.

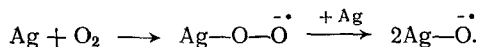
1. Металлы — Cu и Ag, из которых более легко окисляющаяся медь, видимо, функционирует в виде оксидов, образующихся в поверхностном слое. Другие металлы (Pt, Pd) приводят к полному окислению до CO_2 и H_2O .

2. Оксиды переходных металлов — $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$, V_2O_5 , в то время как другие оксиды неактивны или способствуют главным образом полному окислению.

3. Смеси оксидов и соли переходных металлов, особенно ванадаты, станнаты, вольфраматы и молибдаты цинка, кобальта и висмута ($\text{ZnO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{CoO} \cdot \text{WO}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$), которые могут содержать в виде отдельных фаз соответствующие оксиды и их соединения. В отличие от этого, ферриты и хромиты вызывают полное окисление.

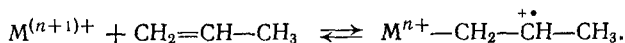
Перечисленные катализаторы применяют в виде стружек или сеток (Cu), зерен (V_2O_5) или нанесенными на пористые носители (Ag, CuO, соли), нередко с добавками различных промоторов.

В механизме гетерогенных реакций окисления важную роль играет адсорбция реагентов на поверхности контакта. На металлах кислород сорбируется очень быстро с последующим более медленным прониканием в приповерхностный слой. Неблагородные металлы дают в результате оксиды, а для серебра процесс ограничивается хемосорбцией с глубоким изменением свойств приповерхностного слоя. Считают, что кислород сорбируется на контакте без диссоциации или с диссоциацией молекулы, причем металл поставляет требуемые электроны и переводит адсорбированный кислород в состояние ион-радикала:



Сходный тип хемосорбции кислорода осуществляется на оксидных и солевых катализаторах, где сорбция происходит по иону переходного металла. Последний окисляется при этом до высшего валентного состояния.

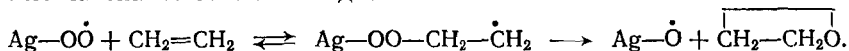
Углеводороды сорбируются на металлах сравнительно слабо и обратимо. Прочнее они сорбируются на оксидных и солевых катализаторах, причем электроны, необходимые для образования связи, поставляются молекулой олефина, которая переходит в состояние хемосорбированного ион-радикала:



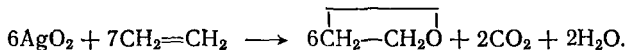
Ион металла при этом восстанавливается в одну из низших валентных форм. В результате совместного действия кислорода и углеводорода ионы металлов часто находятся в разных

валентных состояниях, что в среднем соответствует некоторой дробной величине. Так, ион ванадия при окислении нафталина воздухом имеет среднюю валентность $\approx 4,3$ вместо 5 в V_2O_5 . Очевидно, что состояние иона металла определяется окислительно-восстановительными свойствами среды и зависит от соотношения кислорода и углеводорода, от наличия водяных паров и т. д. При этом в начальный период работы катализатор постепенно формируется в состояние, стабильное для данных условий синтеза, а варьирование условий может изменить его активность и селективность.

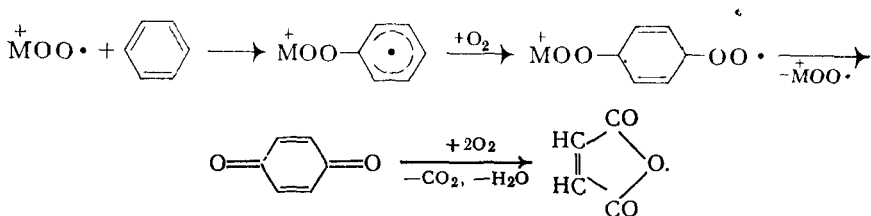
Имеются два главных типа механизма гетерогенно-каталитического окисления. В одном из них углеводород сорбируется на окисленной поверхности катализатора, вначале сорбируясь по ион-радикалу кислорода, а затем взаимодействуя с ним с образованием продуктов окисления. Типичным примером является синтез этиленоксида:



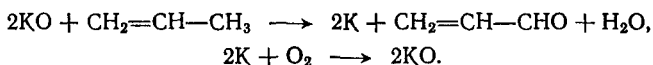
Считается, что продукты полного окисления получаются из этилена и $Ag-\ddot{O}$; это хорошо соответствует максимально возможной селективности этого процесса (85 %):



Примером того же механизма может служить окисление бензола в малеиновый ангидрид, идущее через промежуточное образование хинона:



Другой распространенный механизм гетерогенно-каталитического окисления называют окислительно-восстановительным. Он состоит в том, что сорбированный на ионе металла углеводород окисляется кислородом решетки катализатора; металл при этом восстанавливается в низшее валентное состояние и затем, вновь взаимодействуя с кислородом, переходит в первоначальную форму:



Этот механизм характерен для окисления олефинов и метилбензолов. Он подтверждается тем, что ожидаемые продукты могут получаться на катализаторе в отсутствие кислорода,

а стадии окисления углеводорода и окисления катализатора можно проводить раздельно.

Описанные два механизма являются крайними случаями: имеются и промежуточные механизмы. Точно представить их картину не представляется возможным, так как еще неясны строение поверхностных продуктов и их роль в окислении.

Кинетика и селективность гетерогенно-каталитического окисления. При изучении кинетики гетерогенно-каталитического окисления олефинов и других органических веществ нередко получались разные результаты. Можно, однако, сделать общий вывод, что в кинетической области реакция окисления подчиняется уравнению Лэнгмюра — Хиншельвуда:

$$r = kp_{RH}p_{O_2}/(1 + \sum b_i p_i).$$

Эту модель, часто аппроксимируют степенными функциями. Так, для окисления этилена в этиленоксид найдено уравнение

$$r = kp_{C_2H_4}^{n_1} p_{O_2}^{n_2},$$

где кажущиеся порядки по реагентам составляют (по разным данным): $n_1 = 0 \div 0,45$, $n_2 = 0,55 \div 1$. Это различие во многом обусловлено условиями осуществления реакции (при избытке олефина или, наоборот, при избытке кислорода, т. е. за нижним или за верхним пределом взрываемости смесей). В первом случае скорость в основном зависит от парциального давления кислорода, имея близкий к нулевому порядок по олефину, как, например, при окислении пропилена в акролеин в случае недостатка кислорода:

$$r = kp_{O_2}/(1 + b p_{\text{прод}}).$$

Этилен же окисляют, наоборот, в избытке кислорода: скорость не зависит в этой области от концентрации кислорода, имея близкий к первому порядок по олефину:

$$r = kp_{C_2H_4}/(b_1 p_{\alpha\text{-оксид}} + b_2 p_{CO_2}).$$

Из последнего уравнения видно, что реакция может тормозиться и побочными продуктами полного окисления.

При избытке кислорода окисление пропилена в акролеин подчиняется такому кинетическому уравнению:

$$r = kp_{C_3H_6}/(1 + b p_{\text{прод}}).$$

Ему же соответствует кинетика окислительного аммонолиза пропилена, скорость которого в определенных пределах не зависит от парциальных давлений кислорода и аммиака. Два последних кинетических уравнения близки окислительно-восстановительному механизму, когда окисление восстановленных активных центров катализатора протекает быстро и не лимитирует общей скорости процесса. В этом случае наблюдается первый порядок окисления и окислительного аммонолиза по пропилену ($r = kp_{C_3H_6}$).

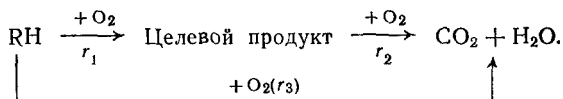
Наконец, окисление бензола в малеиновый ангидрид и окисление нафталина во фталевый ангидрид имеет первый порядок по кислороду и от нулевого до первого по ароматическому углеводороду (в зависимости от соотношения реагентов). Эти реакции также тормозятся образующимися ангидридами

$$r = kp_{\text{O}_2} p_{\text{ArH}}^{0.5} / (1 + bp_{\text{ArH}}),$$

причем из-за большой величины их адсорбционных коэффициентов иногда можно пренебречь единицей в знаменателе.

Из рассмотренных примеров видно, что общим в кинетике окисления является тормозящее влияние продуктов окисления, адсорбирующихся на поверхности сильнее, чем исходные углеводороды. В то же время порядок реакции по кислороду и углеводороду может быть разным и зависящим от соотношения реагентов, окислительно-восстановительных свойств среды, а, значит, и от степени окисления металла или оксида в приповерхностном слое. Энергия активации при гетерогенном окислении олефинов составляет 63—84 кДж/моль, а для ароматических соединений около 105 кДж/моль.

Обычно при гетерогенно-каталитическом окислении наблюдается такая схема реакций с параллельным и последовательным образованием побочных продуктов полного окисления:

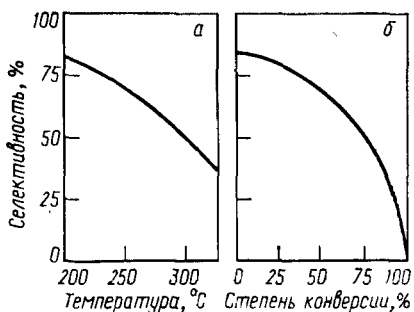


Найдено, что кинетика параллельного окисления углеводов в продукты полного окисления (r_3) подчиняется тем же уравнениям, что и для r_1 . При одинаковых знаменателях всех кинетических уравнений получаем выражение для дифференциальной селективности по целевому продукту:

$$\varphi = \frac{r_1 - r_2}{r_1 - r_3} \approx \frac{1 - (k_2/k_1) (p_{\text{прод}}/p_{\text{RH}})}{1 + k_3/k_1}.$$

Следовательно, подавление параллельной реакции полного окисления за счет варьирования соотношения реагентов обычно оказывается невозможным, но зато в этом отношении значительную роль играет температура. Энергия активации реакции полного окисления на 21—42 кДж/моль выше, чем для целевого процесса, т. е. k_3/k_1 уменьшается, а селективность растет с понижением температуры, как это изображено на рис. 121, а для окисления этилена. С учетом получения достаточно высокой производительности существует, таким образом, оптимальная область температур, определяемая экономическими соображениями. Из этого же ясны недопустимость местных перегревов и важная роль теплоотвода, усугубляемая высокой экзотермичностью процессов окисления.

Рис. 121. Зависимость селективности окисления этилена от температуры (а) и степени конверсии (б)



Ввиду последовательного окисления целевого вещества в продукты полного окисления селективность часто падает с увеличением степени конверсии углеводорода. Типичный вид такой зависимости изображен на рис. 121, б на примере окисления этилена, где отрезок на оси ординат характеризует вклад параллельного пути, а падающий характер кривой говорит о последовательном превращении в продукты полного окисления. Очевидно, что с учетом затрат на регенерацию непрореагировавшего углеводорода в каждом процессе существует некоторая оптимальная степень конверсии, определяемая экономическими факторами. При прочих равных условиях ее регулируют двумя способами: временем контакта или применением недостатка кислорода.

Наконец, важнейшую роль играет и сам катализатор, способ его приготовления и т. д. Добавление различных модификаторов или применение смесей оксидов и солей способно сильно изменять активность и селективность контакта. Так, некоторые каталитические яды (галогены, селен), дезактивируя серебряный катализатор окисления этилена, существенно повышают его селективность. Оксиды молибдена и висмута, в индивидуальном виде вызывающие полное окисление олефинов, в форме молибдата висмута ($\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3 = 1 : 2$) являются селективными катализаторами гетерогенного окисления пропилена. Большое влияние оказывают носитель, размер зерен катализатора, его пористость и т. д. Ввиду возможности последовательного окисления целевого вещества и высокой скорости самой химической реакции на поверхности катализатора переход процесса во внутридиффузионную область весьма нежелателен, поэтому используют катализаторы с небольшими зернами и сравнительно крупными порами.

Реакторы для процессов гетерогенно-каталитического окисления. Эти реакции часто проводят при атмосферном давлении, но появляется все больше производств, где гетерогенно-каталитическое окисление ведут под давлением от 0,3 до 2 МПа, что позволяет интенсифицировать процесс, снизить габариты аппаратуры и облегчить выделение непревращенного углеводорода и продуктов. Температура для разных процессов изменяется от 250—300 до 400—500 °C. Ввиду взрывоопасности смесей углеводородов с кислородом имеется несколько способов выхода за пределы опасных концентраций: окисление рециркулирующими газами с добавкой свежего воздуха или кислорода при низкой

концентрации олефина [3—5 % (об.)], окисление избытка углеводорода небольшим количеством технического кислорода, разбавление смеси водяным паром.

Одним из основных вопросов при конструировании реакционных аппаратов для газофазного окисления являются отвод тепла и исключение зон перегрева. Из-за небольших коэффициентов теплоотдачи от газа к стенке эта задача более сложная, чем при жидкофазных процессах окисления. Все большее значение приобретает и проблема повышения теплового к. п. д. установок, сводящаяся к утилизации реакционного тепла для производства водяного пара.

Ввиду высокой экзотермичности окисления адиабатические реакторы не нашли применения в этом процессе. Гораздо больше распространен трубчатый реактор со стационарным слоем катализатора, находящимся в трубах и охлаждаемым через межтрубное пространство хладагентом (рис. 122, а). Трубы имеют диаметр 10—25 мм, что способствует отводу тепла и установлению более равномерной температуры по диаметру. Чтобы лучше использовать катализаторный объем, в аппарат подают реагенты предварительно подогретыми. Наилучший способ отвода выделяющегося тепла — испарение в межтрубном пространстве водного конденсата, генерирующего водяной пар того или иного давления в зависимости от температуры реакции. Иногда используют охлаждение посторонним теплоносителем (расплавы солей, даутерм), который, в свою очередь, охлаждается кипящим водным конденсатом, дающим технологический пар. Преимуществами трубчатых контактных аппаратов являются простота их устройства и обслуживания, а также близость к модели идеального вытеснения, способствующая повышению селективности; недостатки таких аппаратов — нерав-

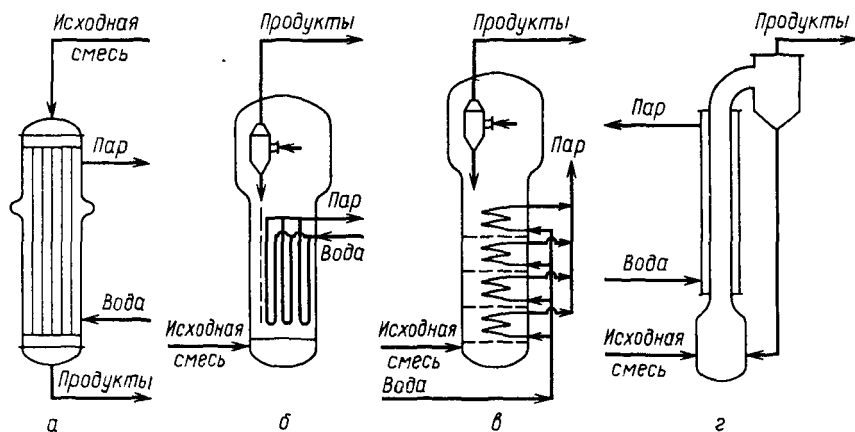


Рис. 122. Реакторы для гетерогенно-каталитического окисления:

а — трубчатый аппарат со стационарным слоем катализатора; б — аппарат с псевдоожженным слоем катализатора; в — аппарат с секционированным слоем псевдоожженного катализатора, г — аппарат с восходящим потоком катализатора

номерность температуры по слою катализатора, малая доля полезного объема и, как следствие, большой расход металла.

Для многих процессов окисления используют реакторы с псевдооживленным слоем гетерогенного катализатора (рис. 122, б). Они в общем подобны рассмотренным раньше для каталитического крекинга, но не имеют регенераторов, так как при окислении образование смол и сажи незначительно, катализатор сохраняет активность в течение многих месяцев и даже нескольких лет. Реагенты можно подавать холодными, а катализатор используется в упрочненной микросферической форме находясь в постоянном витании.

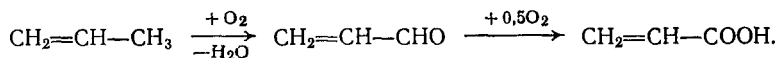
Реактор, как обычно, снабжен распределительной решеткой, охлаждающими трубами, в которых генерируется пар, и циклонами для улавливания частиц, унесенных газом. В таком аппарате идеально решается проблема теплоотвода и поддержания равномерной температуры, но происходит обратное перемешивание, снижающее селективность процесса.

Для устранения последнего недостатка используют секционированные аппараты с псевдооживленным слоем катализатора, в которых кроме основной распределительной решетки имеется несколько решеток, делящих реакционный объем на секции (рис. 122, в). Уменьшение обратного перемешивания достигается также в реакторах с восходящим потоком катализатора (рис. 122, г), который перемещается вверх вместе с газом. Реакционная труба охлаждается рубашкой с кипящим водным конденсатом. Катализатор отделяется в сепараторе или циклоне и возвращается по трубе в нижнюю часть реактора, называемую дозатором. В аппарате, изображенном на рис. 122, г, условия теплопередачи хуже, чем в предыдущих, так как внешнее охлаждение при довольно широкой реакционной трубе менее эффективно. Однако подобный реактор можно выполнить и в виде многотрубного агрегата, охлаждаемого через межтрубное пространство.

При выборе материала аппаратуры для газозного окисления следует учитывать коррозию не только карбоновыми кислотами, но и смесями диоксида углерода с водяным паром, всегда образующимися при реакции. Кроме того, некоторые металлы и их оксиды могут катализировать нежелательные процессы полного окисления. В связи с этим все рассмотренные аппараты обычно выполняют из легированных сталей.

Окисление олефинов по насыщенному атому углерода

Этим методом получают акролеин и акриловую кислоту:



Акролеин $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ (т. кип. $52,5^\circ\text{C}$) — жидкость с резким раздражающим запахом. Он хорошо растворим в воде и

образует с ней азеотропную смесь. При длительном хранении или нагревании легко полимеризуется в циклические или линейные полимеры, что заставляет при его переработке использовать добавки ингибиторов. Акролеин широко применяется для получения акриловой кислоты и ее эфиров, аллилового спирта, синтетического глицерина и других продуктов, в том числе метионина $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, являющегося ценной добавкой к корму для птиц.

Об акриловой кислоте и ее эфирах уже говорилось (глава 3). Их получали из ацетальдегида и HCN , а затем из акрилонитрила, но из-за применения дорогостоящего сырья, серной кислоты и образования сульфата аммония эти способы заменяются методом прямого окисления пропилена.

Окисление пропилена в акролеин. Процесс сопровождается образованием побочных веществ: ацетальдегида, ацетона, уксусной и акриловой кислот, CO и CO_2 . Оксиды углерода, как обычно при гетерогенно-каталитическом окислении, получаются не только из акролеина, но и параллельно — непосредственно из пропилена.

Для селективного осуществления процесса важно иметь катализаторы, направляющие окисление в сторону преимущественного образования акролеина. Первыми из них были оксид меди(I) на носителях (0,1—1,5 % Cu_2O на пемзе, карборунде или Al_2O_3) или даже медные трубки реактора. Позже были разработаны контакты из молибдата висмута ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$) и фосформолибдата висмута ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$), содержащие промоторы (оксиды теллура и меди). На этих катализаторах достигается достаточно высокая селективность при малом времени контакта и умеренной температуре. Так, на оксиде меди(I) рекомендуется время контакта 0,2 с при 370—400 °C или 2 с при 320—350 °C. На молибдатах применяют более высокую температуру (400—500 °C) при времени контакта 1—2 с. Эти параметры в некоторой степени зависят от применяемого давления, которое на разных установках меняется от 0,1 до 1 МПа.

Состав исходной смеси ограничивается пределами взрывоопасных концентраций, поэтому в поступающую в реактор смесь всегда добавляют водяной пар [25—50 % (об.)], который способствует также повышению селективности за счет десорбции акролеина. В качестве газа-окислителя используют технический кислород или воздух. Последний дешевле технического кислорода, но разбавляет реакционные газы и затрудняет выделение и рециркуляцию веществ. Соотношение пропилена и кислорода (воздуха) в исходной смеси может быть различным: имеются установки, работающие с избытком пропилена [42—44 % (об.) C_3H_6 , 8—10 % (об.) O_2 , 46—50 % (об.) H_2O] и наоборот, с избытком кислорода или воздуха [7—8 % (об.) C_3H_6 , 67 % (об.) воздуха, 25 % (об.) H_2O]. Очевидно, что в первом случае необходима рециркуляция непревращенного пропилена, чем и объясняется применение не воздуха, а кислорода. Степень конвер-

сии по реагенту, находящемуся в недостатке, меняется от 60 до 100 %, а селективность от 70 до 90 %.

Реакцию проводят в разных реакторах, но наибольшее применение нашли кожухотрубные аппараты со стационарным слоем катализатора, охлаждаемые расплавом солей. Расплав циркулирует через котел-утилизатор, генерируя пар высокого давления. Реакционные газы проходят затем абсорбер, где продукты окисления поглощаются водой и получается 1,5—2 %-й раствор акролеина, содержащий ацетальдегид, ацетон и небольшое количество пропионового альдегида. Ацетальдегид легко отделяется ректификацией, а для очистки акролеина от близкокипящего пропионового альдегида (т. кип. 49°C) используют экстрактивную дистилляцию с водой. Полученный акролеин содержит 99 % основного вещества с примесью воды и пропионового альдегида.

Получение акриловой кислоты. Для окисления акролеина в акриловую кислоту также используют оксидные висмутмолибденовые катализаторы с различными промоторами (Te, Co, P и др.), но условия реакции более мягкие: температура 200—300°C при времени контакта 0,5—2 с. Побочно образуются уксусная кислота и оксиды углерода при селективности процесса свыше 90 %.

Для реализации в промышленности выгодно комбинировать окисление пропилена в акролеин и окисление акролеина в акриловую кислоту. Вначале осуществили одностадийный процесс прямого окисления пропилена в акриловую кислоту в одном реакторе, что снижало капиталовложения. Выход акриловой кислоты был при этом недостаточно высоким (<70 %), поскольку совмещение двух стадий с разными для них оптимальными условиями не могло способствовать росту селективности.

В настоящее время наибольшее применение получил двухстадийный процесс (рис. 123). В реактор 1 первой стадии подают смесь 4—7 % (об.) пропилена, 50—70 % (об.) воздуха и 25—40 % (об.) водяного пара. В нем происходит главным образом окисление пропилена в акролеин при 300—400°C. Реакционные газы без разделения поступают в реактор 3 второй стадии, где поддерживается температура 250—300°C и происходит окисление акролеина в акриловую кислоту. Оба реактора выполнены в виде трубчатых аппаратов со стационарным слоем катализатора и охлаждаются расплавом солей, которые отдают свое тепло в утилизаторах 2 с получением водяного пара. Реакционные газы после реактора 3 обрабатывают водой в абсорбере 4, где поглощается акриловая кислота; газ сбрасывают в атмосферу.

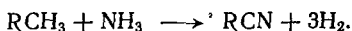
Полученный водный раствор содержит 20—30 % (масс.) акриловой кислоты с примесью уксусной кислоты. Для выделения целевого продукта применяют экстракцию (на схеме не показана) достаточно низкокипящим органическим растворителем. Его отгоняют из экстракта и возвращают на извлечение,

цепные процессы из-за полимеризации ненасыщенных альдегидов. Пытались использовать катализ медью и серебром при жидкофазном процессе, окисление пероксикислотами и другие методы, но наибольшие усилия сосредоточены на разработке достаточно селективных гетерогенных катализаторов окисления в газовой фазе. Одним из них является оксидный фосформолибденовый катализатор с добавками оксидов Te и Sb, ионов NH_4^+ , щелочных и щелочноземельных металлов. При 250—350°C, атмосферном давлении и степени конверсии метакролеина 80—90 % достигается селективность по метакриловой кислоте 70—80 %.

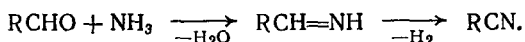
Описанный метод получения метакриловой кислоты сейчас усиленно дорабатывается и внедряется в промышленность. Он очень перспективен в технико-экономическом отношении и должен постепенно вытеснить другие способы производства метакриловой кислоты и ее эфиров.

Окислительный аммонолиз углеводов

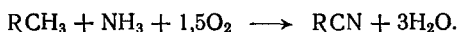
Углеводороды способны взаимодействовать с аммиаком при высокой температуре, образуя нитрилы:



Кроме того, нитрилы образуются из альдегидов и аммиака через промежуточную стадию дегидрирования иминов:



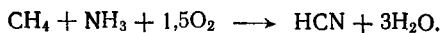
Было заманчиво совместить подобные процессы с окислением, в результате чего и появился процесс окислительного аммонолиза углеводов:



Впервые он был разработан Андрусовым в 30-х годах на метане, а в 50—60-е годы распространился на олефины и метилбензолы.

Синтез синильной кислоты

Синильная кислота $\text{HC}\equiv\text{N}$ — жидкость (т. кип. 25,7°C) отличающаяся очень высокой токсичностью. Она и ее соли довольно широко используются для получения некоторых нитрилов, хлорциана и цианурхлорида (глава 2), ацетонциангидрина и метакрилатов (глава 3), а также в гальванотехнике и для извлечения драгоценных металлов из руд. Современный способ получения синильной кислоты состоит в окислительном аммонолизе метана:

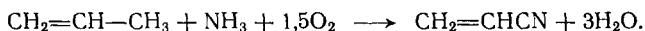


Реакция протекает практически мгновенно при 1000°C на платинородиевом или платиноиридиевом катализаторе, используемом в виде нескольких слоев сетки из тонких проволок соответствующего сплава. Исходную смесь метана, аммиака и кислорода (в виде воздуха), подают в объемном отношении 1,1:1,0:1,5. Побочно образуются CO и CO₂ (за счет окисления метана), H₂ и N₂ (за счет разложения аммиака), но селективность по HCN достаточно высока — составляет 80—83 %.

Считается, что механизм этой реакции состоит в промежуточном образовании хемосорбированных радикалов •NH₂, :NH, •NHOH, :NOH и др., которые вовлекают в реакцию менее реакционно-способный метан. Вероятно и промежуточное образование метиламина CH₃NH₂ и метиленимина CH₂=NH.

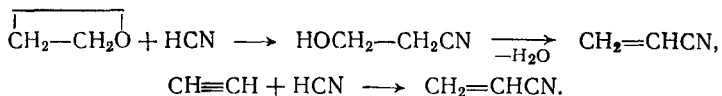
Окислительный аммонолиз олефинов и метилбензолов

От синтеза синильной кислоты эти реакции сильно отличаются по механизму, катализаторам и условиям процесса. Главное их значение состоит в получении акрилонитрила из пропилена:



Акрилонитрил — жидкость (т. кип. 77,3°C), ограниченно растворимая в воде (7,3 % при 20°C) и образующая с ней азеотропную смесь, которая содержит 12,5 % воды и кипит при 70,7°C. Акрилонитрил дает с воздухом взрывоопасные смеси в пределах 3,0—17,0 % (об.). Свое главное применение он нашел в качестве мономера для получения синтетических волокон — полиакрилонитрильного (нитрон), сополимеров с метакрилатом (акрилон), с винилхлоридом (виньон N) и др., пластических масс (сополимеры со стиролом), синтетического каучука (сополимер с бутадиеном) и т. д. Кроме того, акрилонитрил является промежуточным продуктом при синтезе акрилатов и акриламида и при введении β-цианэтильной группы в органические соединения.

Первым промышленным способом получения акрилонитрила был синтез из этиленоксида и HCN, а затем акрилонитрил стали получать из ацетилена и HCN:



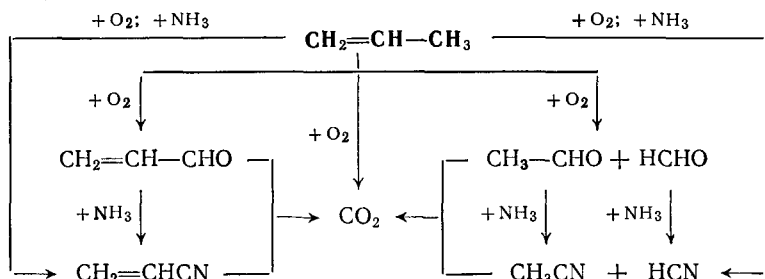
Оба эти метода сейчас устарели в связи с разработкой способа окислительного аммонолиза пропилена, использующего более дешевое сырье.

Окислительный аммонолиз пропилена. Катализаторы окислительного аммонолиза пропилена подобны применяемым при окислении пропилена в акролеин. Первоначальные разработки основывались на молибдате висмута (Bi₂O₃:MoO₃ = 1:2), к которому затем добавили промотор — пентаоксид фосфора (вис-

мутфосформолибденовые катализаторы). Хорошие результаты дают также ванадиймолибдаты висмута, оксидный урансурьмяный катализатор и др. Имеются и более многокомпонентные катализаторы с добавками оксидов Co, Ni, Fe, As, W, Te и других металлов и редкоземельных элементов. Эти катализаторы используют в чистом виде или нанесенными на SiO_2 , Al_2O_3 и кизельгур.

Все эти катализаторы работают по рассмотренному ранее окислительно-восстановительному механизму, и скорость реакции зависит только от парциального давления пропилена ($r = kp_{\text{C}_3\text{H}_6}$), свидетельствуя о лимитирующей стадии взаимодействия пропилена с окисленным активным центром катализатора, где образуется хемосорбированный аллильный радикал. В свою очередь, на другом активном центре сорбируется аммиак, вероятно, в виде имино-радикала $\cdot\text{NH}$. Взаимодействие этих радикалов с участием кислорода решетки и дает акрилонитрил.

Побочными продуктами окислительного аммонолиза пропилена являются HCN , CH_3CN , небольшие количества HCHO и CH_3CHO (образующихся за счет окислительной деструкции пропилена), а также CO_2 . Считалось, что нитрилы образуются через промежуточную стадию альдегидов, но теперь доказано, что они получают главным образом параллельно. Наиболее вероятно такая схема превращений при окислительном аммонолизе пропилена:



Следовательно, диоксид углерода образуется при окислении всех компонентов смеси, но главным образом из пропилена. В отличие от пропилена и альдегидов, полное окисление нитрилов протекает в условиях реакции с небольшой скоростью, поэтому селективность должна мало зависеть от степени конверсии.

Процесс окислительного аммонолиза пропилена вначале проводили в трубчатых реакторах со стационарным слоем катализатора, но теперь используют аппараты с псевдоожиженным слоем. Это позволило лучше регулировать температуру, сняло ограничения по взрывоопасности исходной смеси и исключило необходимость разбавления ее водяным паром. Окисление ведут воздухом, поддерживая объемное отношение $\text{C}_3\text{H}_6:\text{NH}_3:\text{O}_2$ в пределах $1:(0,9 \div 1,1):(1,8 \div 2,4)$. Важно, чтобы в отходящей

из реактора смеси находился непревращенный аммиак, так как в противном случае растет выход альдегидов и CO_2 . Необходим и некоторый избыток кислорода, который вместе с пропиленом и аммиаком обеспечивает окислительно-восстановительные свойства среды, благоприятные для повышения активности и селективности катализатора.

На разных установках и катализаторах процесс окислительного аммонолиза пропилена осуществляют при $370\text{--}500^\circ\text{C}$ и $0,2\text{--}1,4$ МПа, большей частью при $420\text{--}470^\circ\text{C}$ и $0,2$ МПа. Время контакта составляет ≈ 6 с, обеспечивая степень конверсии пропилена до 80 % (в одном из новых процессов даже 95 %). При этом пропиленовая фракция может содержать 5—40 % пропана, что снижает ее стоимость. Селективность процесса по акрилонитрилу при описанных условиях составляет 80—85 %, причем побочно образующиеся синильная кислота и ацетонитрил выпускают как товарные продукты, что снижает себестоимость акрилонитрила. На разных установках выход HCN и ацетонитрила составляет соответственно 50—200 и 25—100 кг на 1 т акрилонитрила.

В новейших схемах производства акрилонитрила реализована эффективная система утилизации тепла с получением пара (высокого и среднего давления), обеспечивающего работу самой установки (привод компрессора для воздуха, разделение смесей и др.). Одна из таких схем изображена на рис. 124.

Жидкие аммиак и пропиленовую фракцию испаряют в аппаратах 1 и 2 при помощи смеси этиленгликоля (ЭГ) с водой; смесь при этом охлаждается до низких температур, а ее холод утилизируется (в том числе для конденсации синильной кислоты). Газообразные аммиак, пропиленовая фракция и воздух в ранее рассмотренных соотношениях поступают в реактор 3 с псевдоожиженным слоем катализатора. Реактор охлаждается кипящим водным конденсатом. За счет реакционного тепла генерируется пар высокого давления, который служит для привода воздушного турбокомпрессора, а выходящий из компрессора мятый пар используется на стадии разделения продуктов. Горячие газы по выходе из реактора проходят котел-утилизатор 4, где генерируется пар среднего давления.

Частично охлажденные реакционные газы прежде всего очищают от аммиака в абсорбере 5 с помощью циркулирующего раствора сульфата аммония в серной кислоте. Отработанный в абсорбере раствор сульфата аммония выпаривают и кристаллизуют, получая ≈ 400 кг $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на 1 т акрилонитрила. Далее из газа в абсорбере 6 водой поглощают акрилонитрил, синильную кислоту и ацетонитрил, а отходящий газ в зависимости от состава сбрасывают в атмосферу или дожигают в печи с получением пара.

Водный раствор продуктов с низа абсорбера 6 подогревают в теплообменнике 8 оборотной водой и подают в отпарную колонну 9 с кипятильником и дефлегматором, где от воды отго-

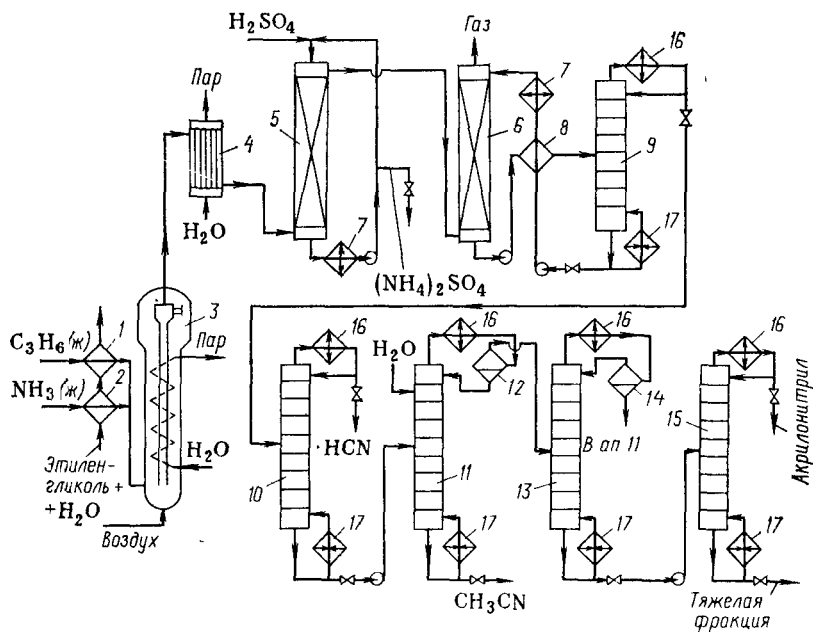


Рис. 124. Технологическая схема получения акрилонитрила:

1, 2 — испарители; 3 — реактор; 4 — котел-утилизатор; 5, 6 — абсорберы; 7 — холодильник; 8 — теплообменник; 9 — огарная колонна; 10, 15 — ректификационные колонны; 11 — колонна экстрактивной дистилляции; 12, 14 — сепараторы; 13 — колонна азеотропной сушки; 16 — конденсаторы-дефлегматоры; 17 — кипятильники

няют синильную кислоту, акрилонитрил и ацетонитрил. Воду через теплообменник 8 и холодильник 7 возвращают в абсорбер 6, а смесь продуктов направляют на разделение.

Обычно из смеси в первую очередь отгоняют наиболее летучую синильную кислоту в ректификационной колонне 10 с кипятильником и дефлегматором при небольшом вакууме (чтобы избежать попадания высокотоксичной HCN в атмосферу). Из кубовой жидкости в колонне 11 с водой в качестве третьего компонента отгоняют более летучую азеотропную смесь акрилонитрила, оставляя в кубе водный раствор ацетонитрила с примесью менее летучих соединений [цианогидрины (гидроксинитрилы) формальдегида и ацетальдегида, образовавшиеся из этих альдегидов и HCN]. Из раствора затем выделяют ацетонитрил (на схеме не показано). Дистиллят разделяют в сепараторе 12 на водный и органический слои, возвращая воду в колонну 11.

Водный акрилонитрил подвергают азеотропной осушке в колонне 13, снабженной кипятильником, дефлегматором и сепаратором 14, где разделяются водный и акрилонитрильный слои. Первый возвращают в колонну 11, так как он содержит растворенный акрилонитрил, а второй служит орошением колонны 13. Сухой акрилонитрил собирают в кубе колонны 13 и после окончательной ректификации в колонне 15 получают в

личие от синтеза акрилонитрила, используют значительный избыток аммиака и кислорода (в виде воздуха) по отношению к ксилолу — двух-трехкратный от стехиометрического.

Реакционный узел для этого процесса оформлен так же, как при синтезе акрилонитрила, но разделение продуктов существенно отличается из-за различий в их свойствах. В данном случае прежде всего отделяют малолетучие нитрилы, после чего из реакционных газов извлекают аммиак, направляя остаточный газ на дожигание. Производство фталонитрилов уже реализовано в промышленности ряда стран и продолжает развиваться.

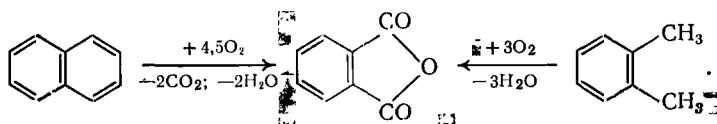
Синтез фталевого, малеинового и других циклических ангидридов

Газофазное гетерогенно-каталитическое окисление углеводородов получило большое практическое значение для синтеза ангидридов ди- и тетракарбоновых кислот, обладающих высокой термоокислительной стабильностью (малеинового, фталевого и др.).

Фталевый ангидрид является их важнейшим представителем. Это твердое кристаллическое вещество (т. пл. 130,8°C; т. возг. 284,5°C). Важнейшая область применения фталевого ангидрида — производство алкидных полимеров поликонденсацией его с глицерином, пентаэритритом и другими многоатомными спиртами.

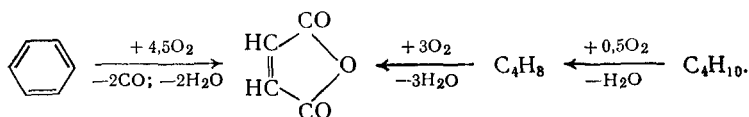
Эфиры фталевой кислоты со спиртами $C_4 - C_8$ широко используются как пластификаторы полимерных материалов, а ее метиловые и этиловые эфиры — как препараты для отпугивания кровососущих насекомых. В меньшем количестве фталевый ангидрид потребляют для синтеза красителей.

Главным путем получения фталевого ангидрида было окисление нафталина, но в последнее время для этой цели все больше используют менее дорогой *о*-ксилол:

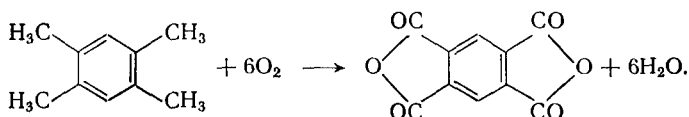


Малеиновый ангидрид является кристаллическим веществом (т. пл. 52,8°C, т. кип. 200°C). Он растворим в воде и гидролизуетсся ею в малеиновую кислоту. Последняя при нагревании способна изомеризоваться в фумаровую кислоту (*транс*-изомер), что следует учитывать при синтезе малеинового ангидрида. Малеиновый ангидрид имеет ряд важных областей применения, прежде всего для производства ненасыщенных полиэфиров. Основной метод его получения состоит в газофазном окислении бензола воздухом, но сейчас в качестве сырья все больше

используют менее дефицитные бутены и даже бутан:

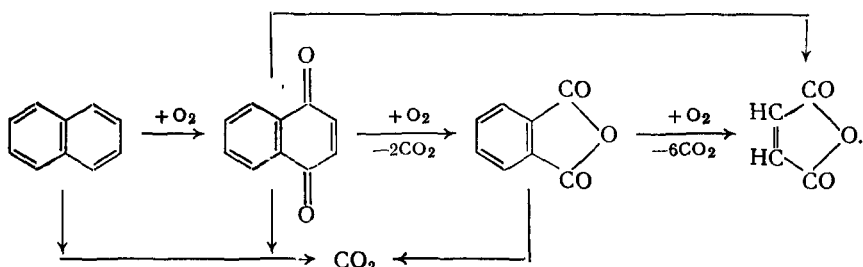


Пиромеллитовый диангидрид нашел в последние годы применение для синтеза термостойких полимеров типа полиимидов, получаемых поликонденсацией пиромеллитового диангидрида с ароматическими диаминами. Получают пиромеллитовый диангидрид газовой фазой окислением дуrolа над пентаоксидом ванадия, но с выходом менее 50 %:



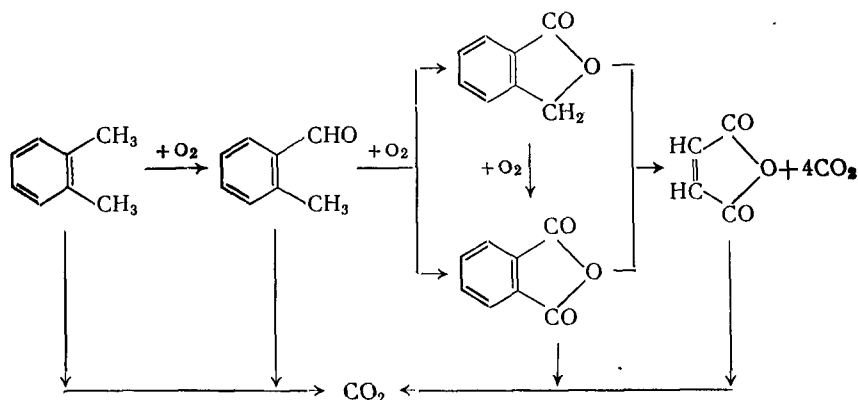
Типичными катализаторами всех этих процессов являются композиции на основе пентаоксида ванадия, для которого, в отличие от молибдатов, применяемых при окислении и окислительном аммонолизе олефинов, характерны реакции деструктивного окисления органических веществ. К V_2O_5 добавляют различные оксиды (TiO_2 , MoO_3), а также сульфаты и фосфаты, повышающие активность и селективность катализатора.

Производство фталевого ангидрида. При получении фталевого ангидрида из нафталина схема превращений следующая:



Фталевый ангидрид сравнительно стабилен к дальнейшему окислению, поэтому реакцию ведут до практически полной конверсии нафталина. Выход 1,4-нафтохинона и малеинового ангидрида настолько мал, что их невыгодно выделять из полученных смесей, а основным побочным процессом является окисление до CO_2 . Наиболее эффективным катализатором окисления нафталина оказался V_2O_5 с добавкой K_2SO_4 на силикагеле, обеспечивающий при 360—400 °C выход фталевого ангидрида ≈ 90 %.

При окислении *o*-ксилола схема превращений такова:



Здесь при практически полной конверсии *o*-ксилола селективность по фталевому ангидриду оказывается значительно более низкой, а выход малеинового ангидрида возрастает до 5—8 %, и на крупных установках становится выгодным выделять его из полученных смесей в виде товарного продукта. Лучшим катализатором окисления *o*-ксилола является оксидный ванадийтитановый контакт, на котором выход фталевого ангидрида достигает 70—75 % при 370—400 °С. Несмотря на более низкий выход фталевого ангидрида, производство его из менее дорогостоящего *o*-ксилола растет.

По технологии окисление нафталина и окисление *o*-ксилола аналогичны, и существуют установки, на которых можно перерабатывать оба вида сырья. Процесс ведут при атмосферном давлении и большом избытке воздуха, обеспечивающем концентрацию реагента 0,7—0,9 % (об.), находящуюся вне пределов взрывоопасных концентраций в смеси с воздухом. Наиболее распространены многотрубные реакторы со стационарным слоем катализатора, охлаждаемые кипящим водным конденсатом или чаще нитрит-нитратной смесью, с производством пара. В последнее время большое внимание уделяется эффективной утилизации тепла, которого хватает для работы установки, и часть генерируемого пара (до 3,6 т на 1 т фталевого ангидрида) используют для других нужд.

Одна из схем производства фталевого ангидрида из нафталина изображена на рис. 125. Расплавленный нафталин при ≈ 100 °С подают в испаритель 2, имеющий несколько колпачковых тарелок. Туда же вводят часть воздуха (предварительно подогретого в аппарате 1), который насыщается парами нафталина до концентрации 8—10 %, что превышает верхний предел взрываемости. Остальной воздух нагревают в теплообменнике 3 горячим реакционным газом, смешивают с воздухом, насыщенным парами нафталина, и подают смесь в трубчатый реактор 4.

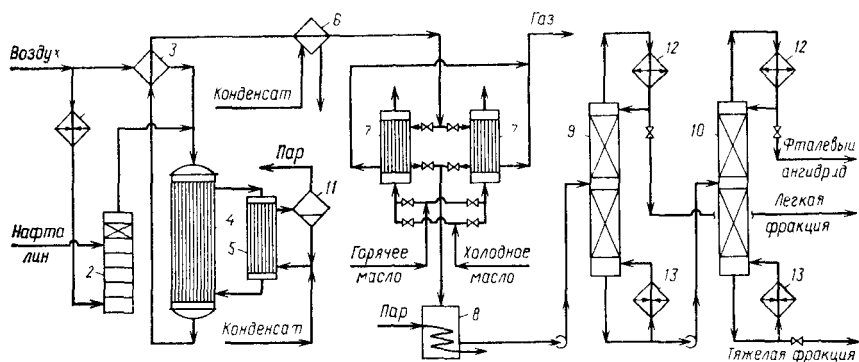


Рис 125 Технологическая схема получения фталевого ангидрида из нафталина

1 — подогреватель, 2 — испаритель, 3, 6 — теплообменники, 4 — реактор, 5 — котел-утилизатор, 7 — конденсаторы, 8 — емкость, 9, 10 — ректификационные колонны, 11 — паросборник, 12 — дефлегматоры конденсаторов, 13 — кипятильники

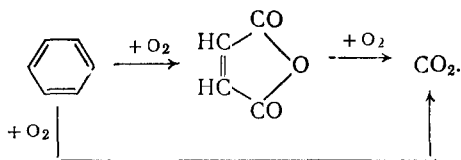
Реактор охлаждается циркулирующим расплавом солей, при этом в котле-утилизаторе 5 генерируется пар высокого давления (до 5 МПа). При помощи этого пара осуществляют привод турбокомпрессора, подающего воздух на окисление, причем мятый пар с турбины частично используют на этой же установке, а частично передают для других целей. Горячие реакционные газы отдают тепло воздуху в теплообменнике 3 и затем охлаждаются в теплообменнике 6, где (в разных схемах) или производят пар низкого давления, или подогревают водный конденсат, идущий в котел-утилизатор 5.

Охлажденные реакционные газы поступают далее в систему из двух попеременно работающих конденсаторов 7 с ребристыми трубами, охлаждаемыми маслом. Фталевый ангидрид отлагается на трубах в твердом виде, когда он накапливается в достаточном количестве, переключают поток газа на второй конденсатор, а первый подогревают горячим маслом. Расплавленный фталевый ангидрид стекает из конденсатора в промежуточную емкость 8, а из нее поступает на очистку в систему из двух вакуум-ректификационных колонн 9 и 10. В первой отгоняют более летучие вещества, а из второй в качестве дистиллята выводят чистый фталевый ангидрид. Легкий погон колонны 9 и тяжелый кубовый остаток колонны 10 сжигают.

Остаточный газ после конденсаторов 7 в случае синтеза фталевого ангидрида из нафталина дожигают в печи, а при получении из *о*-ксилола газ предварительно проходит абсорбер, орошаемый водой, где поглощается малеиновый ангидрид. При этом малеиновый ангидрид гидролизуют в малеиновую кислоту, которую превращают в ангидрид описываемыми ниже методами. Другое отличие в схеме при получении фталевого ангидрида из *о*-ксилола — нет испарителя нафталина и воздух не разделяют

ни два потока. Вместо этого паровоздушную смесь получают в смесителе.

Производство малеинового ангидрида. Подавляющую часть малеинового ангидрида производят гетерогенно-каталитическим окислением бензола, причем практически единственным побочным продуктом является CO_2 . Он образуется как из бензола, так и из малеинового ангидрида:

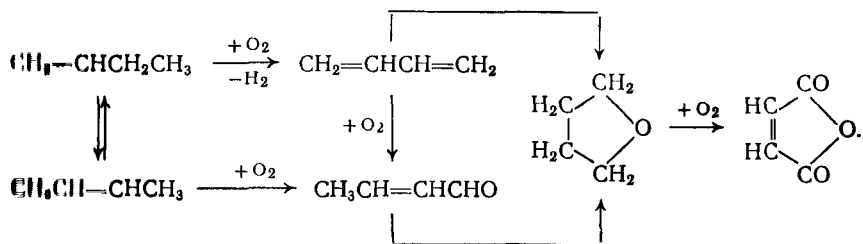


Дальнейшее окисление малеинового ангидрида протекает сравнительно медленно, поэтому процесс ведут до почти полной конверсии бензола.

Лучшим катализатором окисления бензола оказалась смесь оксидов ванадия и молибдена, которую обычно наносят на широкопористый Al_2O_3 . Катализатор часто модифицируют оксидами фосфора, титана, бора. Оптимальная область температур $350\text{--}400^\circ\text{C}$, причем выход малеинового ангидрида, как правило, составляет $70\text{--}75\%$.

Технология синтеза малеинового ангидрида отличается от рассмотренной для фталевого ангидрида только стадией разделения продуктов. После охлаждения реакционных газов примерно 50% малеинового ангидрида конденсируется или в твердом виде отделяется в ребристых конденсаторах или циклонах. Остальное его количество поглощают водой, получая 40% -й раствор малеиновой кислоты. Раствор упаривают и дегидратируют кислоту в ангидрид термическим путем (отгонка воды в тарельчатых или пленочных аппаратах) или отгоняя азеотропную смесь воды с *o*-ксилолом. Полученный малеиновый ангидрид подвергают ректификации, отгоняя вначале легкий погон, и затем отделяя тяжелый остаток.

В последнее время получил развитие другой способ синтеза малеинового ангидрида — окисление *n*-бутонов, которые дешевле бензола и содержат то же число атомов углерода, что и в малеиновом ангидриде. Схема превращений при окислении *n*-бутонов такова:



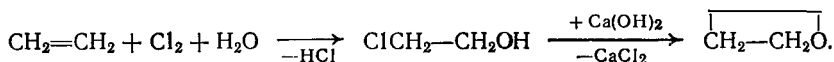
Кроме того, образуются метилвинилкетон, продукты деструктивного окисления (ацетальдегид и уксусная кислота, формальдегид и муравьиная кислота, акролеин), а также CO_2 . Вследствие этого селективность этого процесса невелика — всего 50 %.

Лучшим катализатором является пока V_2O_5 , промотированный фосфатами. Процесс ведут при 440—500 °С аналогично синтезу малеинового ангидрида из бензола. Вместо бутенов предложено использовать их смеси с бутаном, изобутеном или бутadiеном. В качестве сырья можно применять углеводороды C_5 (например, пиперилен) и фурфурол.

Производство этиленоксида

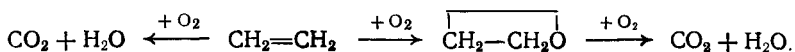
Этиленоксид $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{O}$ является жидкостью (т. кип. 10,7 °С), полностью смешивающейся с водой. Образует с воздухом взрывоопасные смеси в пределах 3—80 % (об.), обладает значительными токсичными свойствами. Этиленоксид является одним из важнейших промежуточных продуктов органического синтеза; его производят в крупных масштабах и широко применяют для синтеза многих веществ.

Первоначально этиленоксид получали рассмотренным ранее хлорным методом через этиленхлоргидрин:



Этот метод связан с большим расходом хлора и щелочи, а также с образованием отходов солей и поэтому полностью вытеснен другим способом, состоящим в прямом окислении (эпосидировании) этилена.

Несмотря на отсутствие насыщенных атомов углерода в этилене, его окисление в зависимости от параметров процесса и катализатора может протекать в разных направлениях. Задача подбора катализатора, достаточно селективного в отношении окисления этилена в этиленоксид, была решена в 30-х годах. Оказалось, что металлическое серебро, осажденное на различных носителях, селективно действует при умеренных температурах — в интервале 200—300 °С. Этот же катализатор при более высокой температуре вызывает полное окисление этилена, а при более низкой становится малоактивным. На серебряном контакте из всех возможных путей реакции происходят преимущественно образование этиленоксида и полное окисление этилена, а образование ацетальдегида за счет изомеризации оксида незначительно. Установлено, что CO_2 образуется как из этилена, так и из этиленоксида, причем скорость окисления α -оксида достаточно велика, и это обуславливает значительное падение селективности при повышении степени конверсии этилена:



Предложены многочисленные модификации серебряного катализатора для окисления этилена. В качестве носителей указаны пемза, силикагель, оксид алюминия, смеси силикагеля и оксида алюминия, карбид кремния и др. Как активаторы и добавки, повышающие селективность, рекомендованы сурьма, висмут, пероксид бария. Интересно, что введение небольшого количества дезактивирующих примесей (сера, галогены) увеличивает селективность действия серебра, причем эти вещества лучше добавлять в реакционную смесь непрерывно, возмещая их расход на окисление. Практическое значение приобрела добавка 0,01—0,02 масс. ч. дихлорэтана на 1 масс. ч. этилена; с такой добавкой селективность процесса повышается примерно на 5 %.

На селективность, кроме того, сильно влияет температура. Оказалось, что полное окисление имеет более высокую энергию активации, поэтому при постоянной степени конверсии этилена селективность падает с повышением температуры (см. рис. 121, а). Оптимальным считается интервал 220—280 °С, однако выгодное для селективности снижение температуры приводит к уменьшению производительности катализатора. Этот эффект компенсируют проведением процесса под давлением 1—3 МПа, которое не влияет на селективность и одновременно облегчает абсорбцию летучего этиленоксида из реакционных газов.

Ввиду значительной зависимости селективности от степени конверсии этилена наиболее подходящими для процесса оказались трубчатые реакторы (см. рис. 122, а), охлаждаемые кипящим водным конденсатом под давлением или промежуточным теплоносителем, продуцирующим пар в специальном парогенераторе. Применение реакторов с псевдооживленным катализатором дает худшие результаты и не получило развития.

Окисление этилена воздухом было первым вариантом технологии синтеза этиленоксида, имеющим значительное распространение и до настоящего времени. Упрощенная схема его изображена на рис. 126. Окисление осуществляют последовательно в двух трубчатых реакторах 2 и 5 с промежуточной абсорбцией этиленоксида из реакционных газов после первой ступени. Этим достигается специфическая для данного процесса возможность снизить дальнейшее окисление α -оксида при увеличении степени конверсии этилена и, следовательно, повысить селективность процесса. Это, кроме того, позволяет осуществить циркуляцию газа на первой ступени окисления, что ведет к более полному использованию этилена и кислорода и снижает взрывоопасность смесей благодаря их разбавлению азотом и диоксидом углерода.

Свежий воздух и этилен перед подачей на первую ступень окисления смешивают с рециркулирующим газом этой ступени. Газ с верха абсорбера 3 (после дожимания до рабочего давления) предварительно подогревают в теплообменнике 1 газом из реактора 2. Смесь, поступающая в реактор 2, содержит

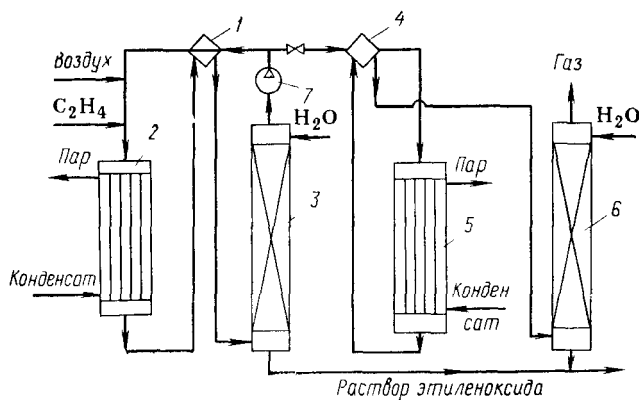


Рис. 126 Схема получения этиленоксида окислением этилена воздухом
1, 4 — теплообменники, 2, 5 — реакторы, 3, 6 — абсорберы, 7 — компрессор

4—6 % (об.) этилена, 6—8 % (об.) кислорода и 8—10 % (об.) CO_2 ; остальное — азот и инертные примеси из исходного этилена.

Процесс в первом реакторе проводят при времени контакта 1—4 с и степени конверсии этилена 30—40 %, причем выходящий из реактора газ содержит 1,5 % (об.) этиленоксида. Тепло газа используют в теплообменнике 1 и после дополнительного охлаждения направляют газ в абсорбер 3 первой ступени, где этиленоксид поглощается водой. Газ на выходе из абсорбера разделяют на два потока. основную часть возвращают на первую ступень окисления, а остальное идет на доокисление — через теплообменник 4 в реактор 5.

Поскольку газ после второй ступени сбрасывают в атмосферу, в реакторе 5 подбирают такой режим, чтобы получился максимальный выход этиленоксида, т. е. ведут процесс при значительной степени конверсии оставшегося этилена и при несколько пониженной селективности. Газ второй ступени, как и после первой, охлаждают в теплообменнике 4 и направляют в абсорбер 6 второй ступени, где поглощается этиленоксид. Газ после этого абсорбера сбрасывают в атмосферу, а растворы этиленоксида (и CO_2) из абсорберов 3 и 6 перерабатывают совместно, выделяя чистый продукт. Общий выход α -оксида 60 % по этилену при средней селективности ≈ 65 % и суммарной степени конверсии этилена ≈ 90 %.

В более новых установках этого типа ввели циркуляцию газа и после второй ступени окисления, а при большой мощности цеха становится выгодным трехступенчатое окисление с циркуляцией газа после каждой ступени. Этим путем можно довести выход оксида этилена до 65 %.

Окисление этилена кислородом является новым и наиболее перспективным процессом синтеза этиленоксида. Несмотря на применение более дорогостоящего кислорода, преимущества

Этот метод состоит в повышении селективности окисления до 70–75%, снижении потерь этилена с отходящим газом, разбавленным азотом воздуха, уменьшении габаритов аппаратуры.

Схема синтеза этиленоксида окислением этилена кислородом изображена на рис. 127. Рециркулирующий газ дожимают до рабочего давления (≈ 2 МПа), подогревают в теплообменнике 2 за счет горячего реакционного газа и смешивают со све-

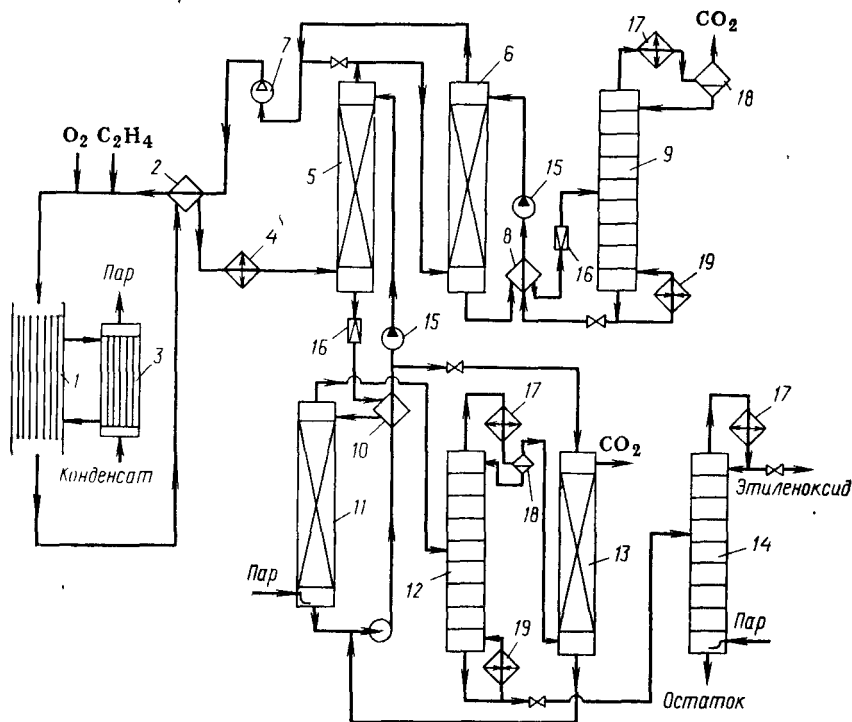
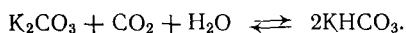


Рис. 127. Технологическая схема получения этиленоксида окислением этилена кислородом:

жим этиленом и кислородом. Полученная смесь, поступающая в реактор 1, содержит 20—30 % (об.) этилена, 7—8 % (об.) кислорода и 4—5 % (об.) CO_2 ; остальное — инертные примеси (N_2 , Ar и др.) из исходных газов. Окисление осуществляют в трубчатом реакторе 1 с охлаждением промежуточным теплоносителем; в парогенераторе 3 продуцируется пар с давлением ≈ 2 МПа. Горячие реакционные газы, содержащие 1,8—2 % (об.) этиленоксида, охлаждают в теплообменнике 2, холодильнике 4 и подают в абсорбер 5, где поглощают водой весь этиленоксид и часть CO_2 . Газ после абсорбера разделяют на два потока; один идет прямо на рециркуляцию, а другой — в абсорбер 6 на очистку от CO_2 водным раствором карбоната калия:



На холоду под давлением карбонат поглощает из газа CO_2 , и этот очищенный газ возвращают в реактор после дожимания компрессором 7 до рабочего давления. Полученный в абсорбере раствор подогревают в теплообменнике 8 обратным потоком абсорбента, дросселируют и направляют в десорбер 9, где при нагревании отгоняется CO_2 . Регенерированный абсорбент насосом возвращают через теплообменник 8 в абсорбер 6.

Водный раствор этиленоксида и CO_2 из куба абсорбера 5 дросселируют до 0,5 МПа и через теплообменник 10 подают в отпарную колонну 11, где отгоняются этиленоксид, CO_2 и часть воды. Основная масса воды остается в кубе, и после охлаждения в теплообменнике 10 ее возвращают в абсорбер 5. Пары из отпарной колонны 11 направляют в ректификационную колонну 12, где отгоняют CO_2 и часть этиленоксида. Оксид поглощают из газа водой в абсорбере 13, возвращая водный раствор в колонну 11. Кубовая жидкость колонны 12 поступает в ректификационную колонну 14, где получают чистый этиленоксид.

Производство этиленоксида этим методом имеет высокую экономичность и по показателям превосходит способ, основанный на применении воздуха. Осуществлена эффективная система утилизации тепла, отсутствуют вредные выбросы в окружающую среду. Нередко это производство комбинируют с получением этиленгликоля в единую энерготехнологическую систему, что еще более повышает экономичность синтеза. Диоксид углерода, получаемый в виде побочного продукта, можно направлять на выработку карбамида или сухого льда.

ОКИСЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Эти процессы являются самыми новыми в технологии окисления; их подразделяют на две группы:

1) эпексидирование ненасыщенных веществ с получением α -оксидов или продуктов их дальнейших превращений;

2) окисление и окислительное сочетание олефинов с получением карбонильных соединений, сложных эфиров или других веществ.

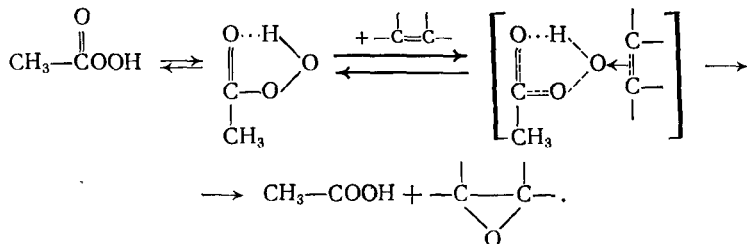
Получаемые продукты (пропиленоксид и другие α -оксиды, ацетальдегид, винилацетат) являются ценными промежуточными веществами или мономерами, причем окислительные способы их производства оказались наиболее эффективными экономически. Это обусловило быстрое развитие и внедрение в промышленность металлокомплексного катализа процессов окисления.

Эпоксицирование ненасыщенных соединений

Ранее указывалось, что гетерогенно-каталитическое эпоксицирование олефинов дает положительный результат только для этилена, а у его гомологов происходит окисление более реакционноспособного атома углерода в аллильном положении (синтез акролеина и др.). При радикально-цепном окислении гомологов этилена, аналогичном реакции с парафинами, затрагиваются атомы углерода как в аллильном положении, так и при двойной связи. При этом образуются сложные смеси продуктов. Для повышения селективности пытались применить сопряженное окисление пропилена с этилбензолом или ацетальдегидом, пероксидные радикалы которых способны эпоксицировать олефины. Однако полученные результаты были недостаточно удовлетворительными и поэтому для эпоксицирования гомологов этилена используют не молекулярный кислород, а пероксидные соединения.

Эпоксицирование пероксикислотами и пероксидом водорода.

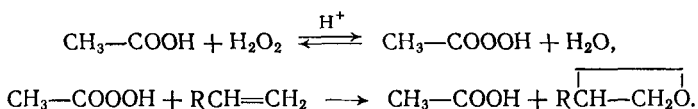
Первым достаточно селективным и общим методом эпоксицирования олефинов была реакция Прилежаева, состоящая во взаимодействии олефинов с пероксикислотами, прежде всего с наиболее доступной из них перуксусной кислотой. Считается, что пероксикислота реагирует в циклической форме с внутримолекулярной водородной связью, когда на пероксидном атоме кислорода появляется частичный положительный заряд, обеспечивающий возможность электрофильной атаки двойной связи:



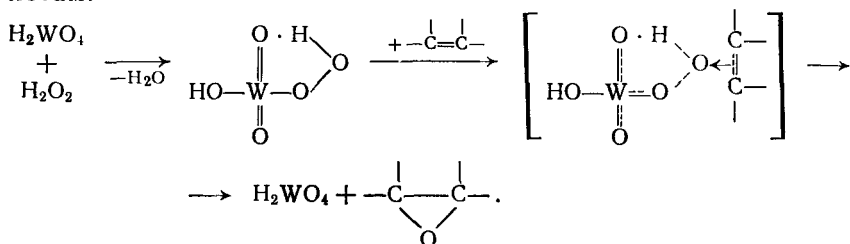
Реакция проводится в растворителе при 30—50°C, когда дальнейшее присоединение карбоновой кислоты с раскрытием α -оксидного цикла еще не является существенным.

До последнего времени эпексидирование перуксусной кислотой применяли лишь в тонком органическом синтезе, но имеется и промышленная установка синтеза пропиленоксида из пропилена и перуксусной кислоты, полученной окислением ацетальдегида.

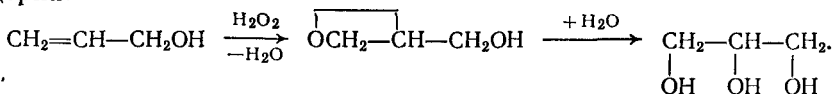
Видоизмененный способ эпексидирования по двойной связи состоит в использовании перуксусной кислоты, синтезируемой непосредственно в реакционной смеси из уксусной кислоты и пероксида водорода при кислотном катализе. Поскольку α -оксиды чувствительны к действию кислот, этот способ дает хорошие результаты только при осуществлении в системе из двух фаз (водная и органическая), когда перекислота, образующаяся в водной фазе, переходит в органическую и там эпексидирует нерастворимое в воде ненасыщенное органическое вещество:



Для эпексидирования водорастворимых соединений с двойной связью (прежде всего, аллилового спирта и акролеина) был разработан другой метод, основанный на применении водного раствора пероксида водорода при катализе вольфрамовой кислотой H_2WO_4 . Механизм реакции состоит в образовании пероксвольфрамовой кислоты H_2WO_5 , реагирующей с олефином в своей циклической форме, подобной органическим пероксикислотам:

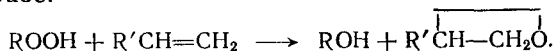


Реакция нашла практическое применение в бесхлорном способе получения глицерина, при котором не расходуется хлор и не образуется большого количества отходов и сточных вод. Исходным реагентом служит аллиловый спирт (или акролеин), дающий в водном растворе пероксида водорода глицидоловый спирт. Последний во второй стадии реакции гидролизуеться в глицерин:



Эпексидирование гидропероксидами. Использование органических гидропероксидов для синтеза α -оксидов долго не давало

хороших результатов, и лишь в начале 60-х годов их удалось достичь при использовании металлокомплексного катализатора в жидкой фазе:



Катализаторами реакции являются соли и различные комплексы (ацетилацетонаты, карбонилы) молибдена, вольфрама, ванадия, титана, ниобия и других переходных металлов, растворимых в реакционной массе. Скорость и селективность реакции сильно зависят от природы металла и формы, в которой он применяется. Ниже это проиллюстрировано на примере реакции гидропероксида этилбензола с пропиленом (при 100°C, 1 ч) при катализе нафтенатами металлов:

| Металл | Степень конверсии, % | Селективность, % | Металл | Степень конверсии, % | Селективность, % |
|--------|----------------------|------------------|--------|----------------------|------------------|
| Mo | 97 | 71 | Nb | 22 | 20 |
| W | 83 | 65 | Ta | 25 | 23 |
| Ti | 54 | 55 | Re | 100 | 10 |

Промышленное применение получил нафтенат молибдена, при работе с которым скорость и селективность процесса являются достаточно высокими, и другие соединения молибдена.

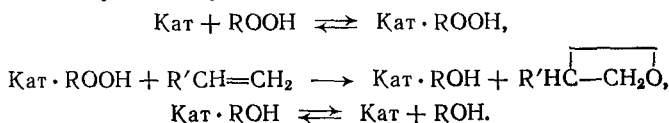
Природа гидропероксида также оказывает большое влияние на эти показатели процесса. Так, если реакцию гидропероксида с пропиленом катализирует нафтенат молибдена, при 100°C за 15 мин реагирует 92 % гидропероксида этилбензола, 79 % гидропероксида изопропилбензола и только 29 % гидропероксида изопентана. В том же порядке в условиях одинаковой степени конверсии изменяется и селективность процесса. Выбор гидропероксида диктуется, однако, не только этими факторами, но также практическим значением второго продукта — спирта, который можно дегидратацией превратить в соответствующий олефин. По совокупности всех причин практическое значение получили главным образом гидропероксиды этилбензола и изобутана.

Важное значение имеет строение ненасыщенного соединения, причем повышению его реакционной способности способствует наличие электронодонорных заместителей. Легко эпоксируются пропилен, другие гомологи этилена и стирол, труднее — этилен и особенно аллилхлорид.

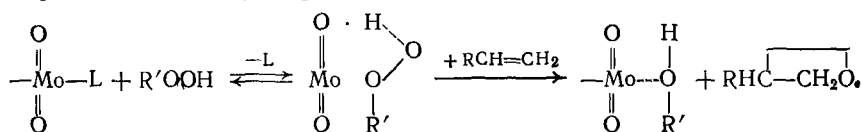
Исследование кинетики реакции показало, что во многих случаях имеется индукционный период, во время которого формируется активный комплекс катализатора. Отмечено торможение процесса рядом веществ, в том числе образующимися продуктами, что характерно для металлокомплексного катализа. В стационарных условиях скорость пропорциональна концентрации катализатора, гидропероксида и олефина, и кинетическое уравнение такое:

$$r = kC_{\text{кат}}C_{\text{гп}}C_{\text{олеф}}/(1 + K_1C_{\text{гп}} + K_2C_{\text{РОН}}).$$

Оно соответствует следующей схеме процесса:



Считают, что роль катализатора состоит в активировании молекулы гидропероксида, которая координируется по своему кислородному атому с центральным ионом металла, находящимся в одном из высших валентных состояний (Mo^{6+} и др.). Олефин реагирует с образовавшимся комплексом, уже координированным с гидропероксидом:



Поскольку основной побочной реакцией является параллельное разложение гидропероксида ($\text{ROOH} \rightarrow \text{ROH} + 0,5\text{O}_2$), также протекающее на катализаторе, дифференциальная селективность реакции по гидропероксиду приближенно равна:

$$\varphi = \frac{1}{1 + r_2/r_1} = \frac{1}{1 + k_2/(k_1 C_{\text{олеф}})}.$$

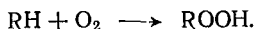
Ее повышению способствуют высокая концентрация ненасыщенного соединения (для чего при реакции с газообразными олефинами требуется высокое давление) и умеренная температура (поскольку энергия активации при эпексидировании меньше, чем для разложения гидропероксида). За счет снижения отношения k_2/k_1 селективность всегда выше при эпексидировании более реакционно-способных ненасыщенных соединений и при использовании гидропероксидов, более стойких к разложению. В отличие от этого, селективность процесса по олефину всегда высокая и близка к 100 %.

Рассмотренные закономерности реакции обусловили выбор условий для ее проведения. Процесс осуществляют в жидкой фазе (обычно в растворе того углеводорода, из которого был получен гидропероксид), при 90—110°C и 2—5-кратном избытке олефина по отношению к гидропероксиду. В зависимости от летучести углеводорода-растворителя и олефина для поддержания реакционной массы в жидком состоянии может потребоваться давление до 5—7 МПа. В этих условиях реакция имеет достаточно высокую скорость при концентрации катализатора 0,001—0,005 моль на 1 моль гидропероксида, что позволяет не проводить его регенерацию. В зависимости от температуры, концентрации катализатора и природы исходных реагентов время реакции изменяется от 0,3 до 2 ч.

При реакции гидропероксидов с олефинами образуются два главных продукта — α -оксид и спирт, который можно дегидра-

тировать в соответствующий олефин, поэтому все процессы такого типа являются комбинированными и включают, как правило, следующие три стадии.

1. Окисление углеводорода (этилбензол, изобутан) в гидропероксид:



Механизм и условия этой реакции рассмотрены раньше; побочно образуются соответствующий спирт и кетон. Выделять гидропероксид в концентрированном виде оказалось нецелесообразным, и его «укрепляют» только до концентрации 20—30 %, причем исходный углеводород служит растворителем при эпоксидировании.

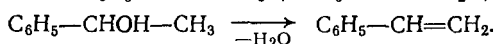
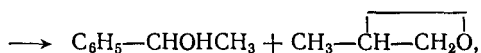
2. Эпоксидирование ненасыщенного соединения с образованием α -оксида и спирта при рассмотренных выше условиях.

3. Дегидратация спирта в соответствующий олефин (стирол, изобутен); механизм и условия процесса изложены в главе 3.

Эта комбинация реакций получила наименование Халкон-процесса по названию фирмы, которая впервые его разработала.

Технология совместного синтеза пропиленоксида и стирола (или пропиленоксида и изобутена). Главное применение Халкон-процесс нашел для получения пропиленоксида, о свойствах, применении и хлорном методе синтеза которого уже говорились (глава 3). Ввиду большого расхода хлора и щелочи и образования отходов солей при хлорном методе давно велись поиски окислительного процесса, который позволил бы осуществить прямое эпоксидирование пропилена.

Из всех окислительных превращений наибольший успех выпал на долю Халкон-процесса. Он реализован в промышленности в двух вариантах: стирольном и изобутиновом. В первом случае сырьем являются этилбензол и пропилен, которые при участии кислорода превращаются в пропиленоксид и стирол:

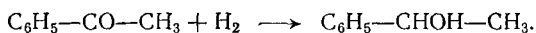


Во втором процессе при аналогичных превращениях изобутана и пропилена образуются изобутен и пропиленоксид, причем в обоих случаях попутно с α -оксидом получается один из ценных мономеров — стирол или изобутен. Выбор стирольного или изобутинового варианта зависит от потребности в соответствующих олефинах. Ниже рассмотрена технология стирольного варианта, реализованного в ряде стран, в том числе в СССР (рис. 128).

На синтез поступает 20—30 % -й раствор гидропероксида (ГП) в этилбензоле, содержащий побочные продукты окисления — метилфенилкарбинол и ацетофенон. Этот раствор смешивают

Из этой смеси после нейтрализации щелочью (на схеме не изображена) вначале отгоняют в колонне 5 наиболее летучий этилбензол, который рециркулируют на синтез гидропероксида. Кубовый остаток колонны 5 поступает в испаритель 6, где метилфенилкарбинол и ацетофенон в токе перегретого водяного пара испаряются и отделяются от смол. Смесь паров, подогретая в теплообменнике 7 до 300 °С, последовательно проходит два реактора 8, заполненных гетерогенным катализатором кислотного типа, и подвергается дегидратации. Эта реакция эндотермична, поэтому смесь, охладившуюся после первого реактора 8, подогревают паром в теплообменнике 9. Суммарная степень конверсии метилфенилкарбинола при дегидратации составляет 90 %.

Полученные пары охлаждают и конденсируют в холодильнике 10, после чего водный слой отделяют от органического в сепараторе 11. Вода вновь идет на получение пара-разбавителя, чем создается система замкнутого водооборота. Органический слой содержит стирол, ацетофенон и непревращенный метилфенилкарбинол. Из этой смеси в колонне 12 отгоняют стирол, который дополнительно очищают с получением продукта мономерной чистоты (на схеме не показано). В кубе колонны 12 остаются ацетофенон и остатки метилфенилкарбинола. Их направляют на установку гидрирования, где ацетофенон превращается в метилфенилкарбинол:



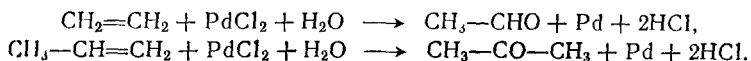
Продукт гидрирования возвращают на стадию дегидратации.

Селективность превращения пропилена в α -оксид достигает 95—97 %. Селективность по гидропероксиду на стадиях его синтеза и эпексидирования составляет 80—85 %, но благодаря полезному использованию побочных продуктов окисления этилбензола и разложения гидропероксида (метилфенилкарбинол и ацетофенон) выход стирола достигает 90 % по этилбензолу. При этом на 1 т пропиленоксида получается 2,6—2,7 т стирола.

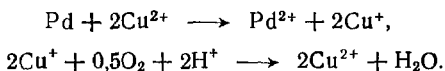
Окисление и окислительное сочетание олефинов при катализе комплексами металлов

Первым из этих процессов, разработанным и внедренным в промышленность в 1960 г., был синтез ацетальдегида из этилена, применимый для получения и других карбонильных соединений. Затем получили развитие реакции окислительного сочетания олефинов, особенно их ацетоксилирование с получением винилиацетата и других ценных веществ.

Синтез карбонильных соединений. Получение карбонильных соединений из олефинов основано на сравнительно давно известной стехиометрической реакции хлорида палладия с олефинами, при которой PdCl_2 восстанавливается до металла:

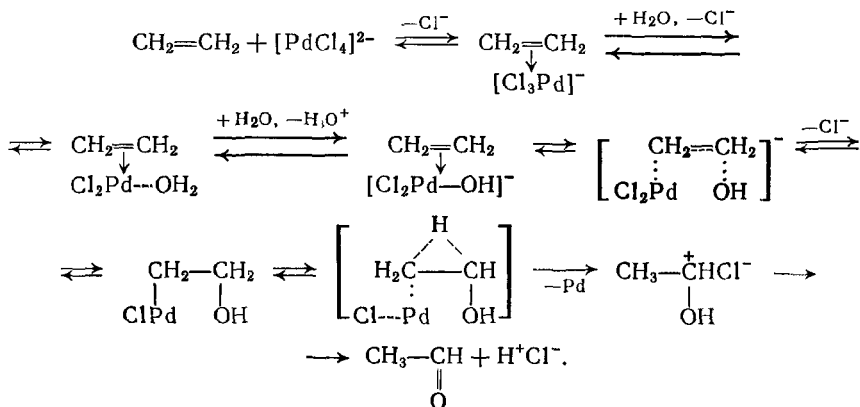


Если в реакционную массу вместе с олефинами вводить кислород, происходит окисление палладия, но реакция идет слишком медленно. Заслуга разработчиков процесса состояла главным образом в создании окислительно-восстановительной системы, в которой палладий быстро окисляется, т. е. непрерывно регенерируется в активной форме. Оказалось, что, если в раствор добавить соль двухвалентной меди, она окисляет палладий, переходя в одновалентную медь, легко окисляемую кислородом. Иными словами, соли меди служат переносчиками кислорода:

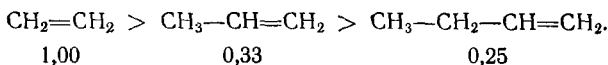


Обе эти реакции эффективно протекают в кислотной среде, в которой хлорид палладия находится в форме H_2PdCl_4 .

Механизм процесса включает промежуточные стадии замещения хлор-анионов в координационной сфере палладиевого комплекса молекулами олефина и воды (этим вызвано замедляющее влияние больших концентраций хлор-анионов). Координационный комплекс хлорида палладия с олефином и водой обратимо отщепляет протон, чем объясняется торможение реакции при значительных концентрациях ионов водорода. Дальнейшая реакция протекает внутри образовавшегося нового комплекса, причем гидроксидный ион атакует один из ненасыщенных углеродных атомов олефина с одновременной миграцией гидрид-иона к соседнему атому С и выделением металлического палладия. Все изложенное для окисления этилена в ацетальдегид можно представить схемой:



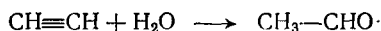
Реакционная способность олефинов в этой реакции изменяется в последовательности, характерной для катализа комплексами металлов:



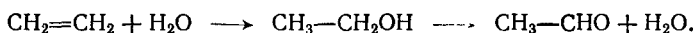
Окисление протекает по наименее гидрированному атому углерода у двойной связи, вследствие чего ацетальдегид образуется только из этилена, а из других олефинов — кетоны. Кроме гомологов этилена к этой реакции способны циклоолефины и алкилароматические соединения с двойной связью в боковой цепи.

В результате частичной атаки по другому ненасыщенному атому углерода из α -олефинов в качестве побочных продуктов получается небольшое количество альдегидов, например из пропилена — пропионовый альдегид. Кроме того (особенно при окислении высших олефинов) за счет хлорирующего действия хлоридов меди побочно образуются хлоркетоны, количество которых возрастает с повышением концентрации медных солей и кислотности раствора. Выход хлоркетона при окислении *n*-бутена может достигать 10—30 %, поэтому необходимы меры для снижения выхода или для полезного использования этого побочного продукта.

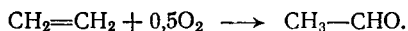
Описываемый синтез нашел практическое применение главным образом для производства *ацетальдегида*, свойства, применение и способы получения которого из ацетилена



были описаны ранее (глава 3). Его получали также путем гидратации этилена в этанол и дегидрирования последнего в ацетальдегид:



Синтез ацетальдегида окислением этилена на катализаторе $\text{PdCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ дает выход альдегида свыше 95 %, не достигаемый при других способах, основан на более дешевом, чем ацетилен, сырье и протекает в одну стадию:



Ниже сопоставлены экономические показатели производства ацетальдегида тремя основными методами:

| Метод | Себестоимость, % | Капитальные затраты, % |
|---------------------------------------|------------------|------------------------|
| Прямая гидратация ацетилена | 100 | 100 |
| Из этилена через этанол | 85—95 | 60—70 |
| Прямое окисление этилена | 55—60 | 45—55 |

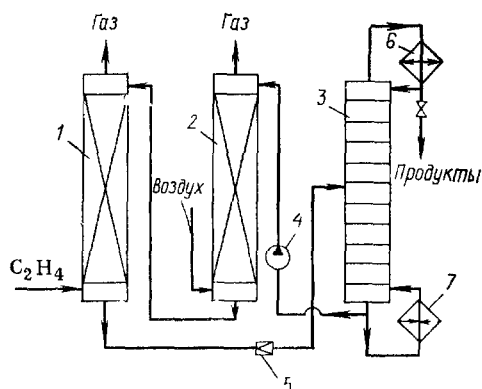
Таким образом, метод получения ацетальдегида прямым окислением этилена имеет явные экономические преимущества перед другими методами и вытесняет их из промышленности.

Этим же путем можно из гомологов этилена вырабатывать кетоны (ацетон, метилэтилкетон), но их синтез не нашел большого применения из-за наличия других экономичных способов получения (например, получение ацетона при кумольном способе производства фенола) и пониженного выхода кетонов (85—90 %) с одновременным образованием малоценных хлоркетонов.

Производство ацетальдегида из этилена. При этом процессе важно достигнуть соответствия между скоростями окисления этилена на PdCl_2 , окисления восстановленной формы палладия с помощью CuCl_2 и окисления Cu_2Cl_2 кислородом. Самой медленной стадией является последняя, поэтому катализаторный раствор должен содержать избыток медных солей. Например, хорошие результаты получаются со слабым солянокислым раствором, содержащим 0,3—0,5 % PdCl_2 и 10—25 % CuCl_2 , к которому для регулирования pH среды добавлено 2—3 % ацетата меди. С этим раствором все стадии протекают достаточно интенсивно при 100—130°C, но для поддержания реакционной смеси в жидком состоянии требуется повышенное давление (0,3—1 МПа), которое одновременно способствует интенсификации процесса.

Реакционными аппаратами являются барботажные колонны; их для интенсификации массопереноса от газа к жидкости иногда заполняют насадкой. Из-за сильнокорродирующих свойств среды выполняют реакторы из титана или других кислотостойких материалов. Они не имеют теплообменных устройств, и реакционное тепло отводится за счет подогрева холодных реагентов и испарения. Процесс разработан в двух- и одностадийном вариантах.

В первом из них окисление этилена катализаторным раствором и регенерацию последнего воздухом проводят в двух разных аппаратах (рис 129). В реактор 1 с кислотоупорной насадкой подают этилен и регенерированный катализаторный раствор, причем реакцию ведут до почти полной конверсии этилена при 0,8—0,9 МПа и 100—115°C. Полученный раствор ацетальдегида в восстановленном катализаторном растворе дросселируют и направляют в отпарную колонну 3, где отгоняют ацетальдегид и растворенные газы, поступающие на дальнейшее разделение. Катализаторный раствор с низа отпарной колонны подают насосом при ≈ 1 МПа в регенератор 2; туда вводят воздух, окисляющий ион металла до высшего валентного состояния. Регенерированный раствор возвращают в реактор 1. Достоинства этого варианта — его безопасность (ввиду разделения стадий, на которых присутствуют этилен и воздух) и использование воздуха в качестве окислителя.



стоинства этого варианта — его безопасность (ввиду разделения стадий, на которых присутствуют этилен и воздух) и использование воздуха в качестве окислителя.

Рис 129 Схема двухстадийного синтеза ацетальдегида при окислении этилена воздухом

1 — реактор, 2 — регенератор, 3 — отпарная колонна 4 — насос, 5 — дроссельный вентиль 6 — дефлегматор, 7 — кипятильник

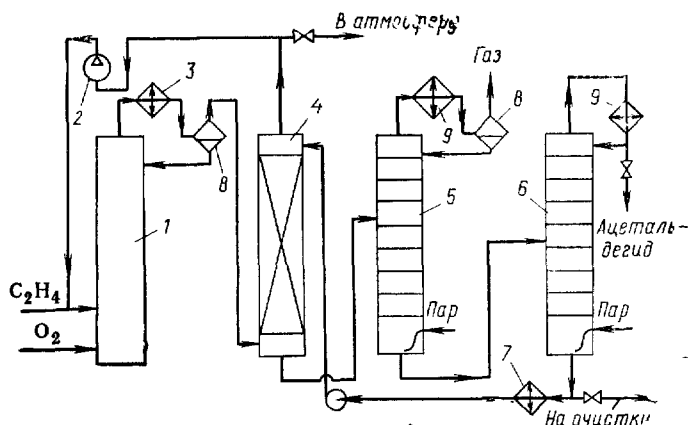


Рис. 130. Технологическая схема одностадийного синтеза ацетальдегида при окислении этилена кислородом:

1 — реактор; 2 — циркуляционный компрессор; 3 — холодильник; 4 — абсорбер; 5 — отпарная колонна; 6 — ректификационная колонна; 7 — холодильник; 8 — сепараторы; 9 — дефлегматоры

В одностадийном методе окисление этилена и регенерация катализатора совмещены в одном аппарате. Чтобы избежать образования взрывоопасных смесей, ведут процесс в избытке этилена, возвращаемого затем на реакцию. Это делает необходимым применять в качестве окислителя не воздух, а технический кислород, конверсия которого в реакторе должна быть почти полной.

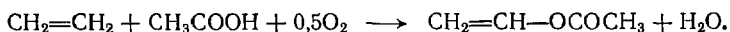
Схема одностадийного процесса изображена на рис. 130. В реактор 1 типа густотелой барботажной колонны, заполненной катализаторным раствором, подают кислород и этилен (свежий и рециркулирующий). Реактор работает с постоянным уровнем жидкости при 130°C и $\approx 0,3$ МПа. Избыточный этилен выдувает из раствора образовавшийся ацетальдегид, чем предотвращаются побочные реакции его конденсации. Вместе с ацетальдегидом испаряется часть воды, которую конденсируют в холодильнике 3 и возвращают в реактор.

Газопаровую смесь направляют в абсорбер 4, где ацетальдегид поглощают водой, орошающей насадку абсорбера. Основное количество остаточного газа, содержащего этилен, немного кислорода и инертные примеси, возвращают на окисление, дожигая его циркуляционным компрессором 2. Меньшую часть газа выводят с установки во избежание чрезмерного накопления в нем инертных примесей. Водный раствор ацетальдегида из куба абсорбера 4 поступает в отпарную колонну 5, где отгоняют растворенные газы и летучие примеси. Затем в колонне 6 в виде дистиллята получают ацетальдегид, а большую часть кубовой жидкости, содержащей менее летучие побочные продукты (кротоновый альдегид и др.), возвращают после

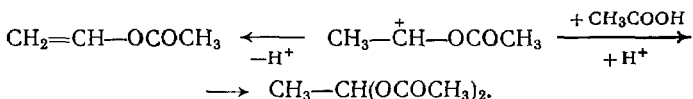
охлаждения на абсорбцию. Часть этой жидкости выводят в систему очистки сточных вод.

По сравнению с двухстадийным процессом одностадийный синтез ацетальдегида дает экономию в капиталовложениях и расходе энергии, но связан с применением более дорогостоящего окислителя (кислород). Показатели этих методов в общем близки, и оба они успешно эксплуатируются в промышленности.

Синтез винилацетата из этилена (метод ацетоксилирования). Свойства, применение и получение винилацетата из ацетиленов были рассмотрены раньше (глава 4). Ввиду использования дорогостоящего ацетиленов сейчас этот способ вытесняется другим, основанным на окислительном сочетании этилена с уксусной кислотой:

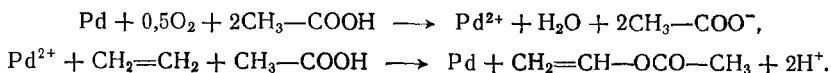


Эта реакция была открыта около 20 лет назад советским ученым И. И. Моисеевым. Она, подобно синтезу ацетальдегида, осуществляется в присутствии катализаторов на основе палладия. Если их взаимодействие протекает не в водном растворе, а в среде уксусной кислоты, то промежуточный карбокатион имеет строение $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{OCO}-\text{CH}_3$ и может не только реагировать со второй молекулой уксусной кислоты, образуя этилидендиацетат, но и отщеплять протон, образуя винилацетат:



Такой жидкофазный процесс проводили с катализатором $-\text{PdCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ в среде уксусной кислоты с добавкой ацетата натрия или хлорида лития. Кроме этилидендиацетата побочными продуктами являются *n*-бутен (за счет димеризации этилена) и ацетальдегид. Поскольку при получении винилацетата образуется вода, то с накоплением ее в реакционной среде увеличивается выход ацетальдегида. Сохраняя определенное соотношение уксусной кислоты и воды, можно осуществить совместный синтез винилацетата и ацетальдегида. Из-за относительно низких выходов продукта и сильной коррозии жидкофазный процесс был заменен газофазным, получившим повсеместное распространение.

Газофазный синтез винилацетата осуществляют с гетерогенным катализатором (Pd на SiO_2 , Al_2O_3 или на алюмосиликате с добавкой ацетата натрия), в котором роль медных солей выполняет носитель, который способствует окислению Pd в двухвалентную форму:



Процесс ведут при 170—180 °С и 0,5—1 МПа, пропуская парогазовую смесь реагентов через гетерогенный катализатор. Чтобы избежать образования взрывоопасных смесей, применяют избыток этилена и уксусной кислоты. При этом непревращенный этилен возвращают на окисление, что делает обязательным использование в качестве окислителя не воздуха, а кислорода. Исходная смесь состоит из этилена, паров уксусной кислоты и кислорода в объемном отношении $\approx 8:4:1$. Степень конверсии их за один проход через реактор составляет соответственно 10, 20 и 60—70 %. Селективность по винилацетату достигает 91—92 %, а основным побочным продуктом является CO_2 с образованием только 1 % других веществ (этилацетат, этилидендиацетат).

Схема синтеза винилацетата из этилена в газовой фазе изображена на рис. 131. Смесь свежих и рециркулирующих этилена и уксусной кислоты подогревают в паровом нагревателе 1, смешивают со свежим кислородом и подают в трубчатый контактный аппарат 2 со стационарным слоем катализатора, находящегося в трубах. Выделяющееся тепло отводят за счет испарения (в межтрубном пространстве) водного конденсата; при этом вырабатывают пар, отделяемый в сборнике 3. Реакционную смесь охлаждают в холодильнике 4 и промывают газ последовательно в скрубберах 5 и 6 рециркулирующей уксусной кислотой и водой для улавливания соответственно винилацетата и уксусной кислоты. Большую часть промытого газа возвращают циркуляционным компрессором 7 на синтез, но часть его проходит блок 8 карбонатной очистки от CO_2 , выполненный аналогично изображенному на рис. 127. Очищенный газ большей частью рециркулируют, но некоторое его количество выводят из системы, чтобы избежать чрезмерного накопления инертных примесей, содержащихся в этилене и кислороде. Смесь

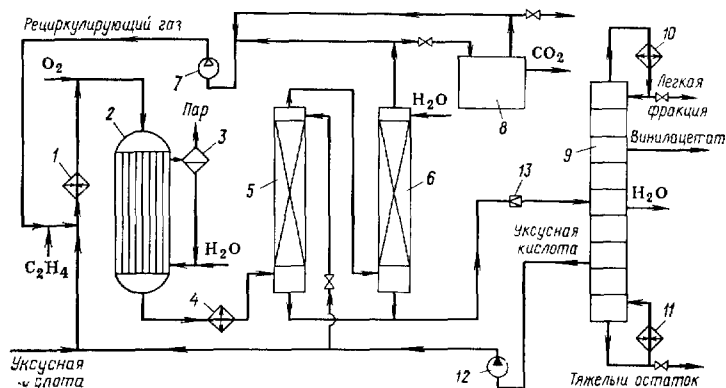
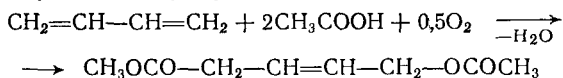


Рис. 131. Технологическая схема синтеза винилацетата из этилена:

1 — паровой нагреватель; 2 — реактор; 3 — паросборник; 4 — холодильник; 5, 6 — скрубберы; 7 — циркуляционный компрессор; 8 — блок карбонатной очистки от CO_2 ; 9 — система ректификационных колонн; 10 — дефлегматор; 11 — кипятильник; 12 — насос; 13 — дроссельный вентиль

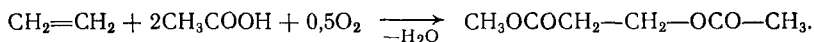
жидких продуктов из куба скрубберов 5 и 6 направляют на разделение в систему ректификационных колонн 9, где отделяются винилацетат, вода, уксусная кислота и тяжелые примеси, направляемые на сжигание

Этот процесс окислительного сочетания послужил прототипом для разработки других синтезов. Так, *бутандиол-1,4* можно получать из бутадиена, уксусной кислоты и кислорода



с последующими гидрированием 1,4-бутендиацетата и гидролизом.

Этиленгликоль обычным путем гидратации этиленоксида получают с выходом 60—65 % по этилену. Его можно увеличить до 90—94 %, если воспользоваться реакцией ацетоксилирования этилена.



Продукт состоит из смеси 60 % диацетата, 35 % моноацетата и 5 % этиленгликоля. Вторая стадия состоит в гидролизе полученной смеси водой, когда получаются этиленгликоль и уксусная кислота; последнюю после концентрирования вновь направляют на синтез ацетатов. Пущены в эксплуатацию крупные установки производства этиленгликоля этим методом, но данных по технологии и экономике производства пока нет.

ГЛАВА 7

ПРОЦЕССЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ

Под дегидрированием понимают химические процессы, связанные с отщеплением атомов водорода от органического соединения. Гидрирование (или гидрогенизация) заключается в превращениях органических соединений под действием молекулярного водорода. В ряде случаев гидрирование приводит к восстановлению кислородсодержащих веществ, а дегидрирование — к их окислению

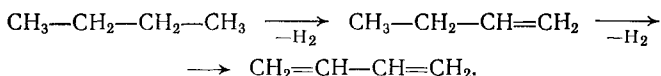
Процессы дегидрирования и гидрирования имеют очень важное значение в промышленности. Дегидрированием получают ненасыщенные соединения, представляющие большую ценность в качестве мономеров для производства синтетического каучука и пластических масс (бутадиен-1,3, изопрен, стирол), а также некоторые альдегиды и кетоны (формальдегид, ацетон, метилэтилкетон). Реакциями гидрирования синтезируют циклогексан

и его производные, многие амины (анилин, гексаметилендиамин), спирты (*n*-пропанол, *n*-бутанол и высшие). Процессы гидрирования применяют также при гидрогенизации жиров и получении искусственного жидкого топлива (гидрокрекинг, риформинг, гидрогенизация угля и т. д.). Очень часто реакции гидрирования и дегидрирования являются этапами многостадийных синтезов ценных органических соединений — мономеров, поверхностно-активных веществ, растворителей и т. д.

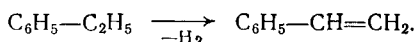
Масштабы производства некоторых продуктов дегидрирования и гидрирования можно оценить по следующим данным их производства в США (в млн. т): стирол — 3,5—4,0; формальдегид 3,0; бутадиен-1,3—1,2; циклогексан — 1,0; анилин — 0,4; гексаметилендиамин — 0,35; изопрен — 0,3.

Классификация реакций дегидрирования. Наиболее типичные реакции дегидрирования можно классифицировать 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 углерод-углеродной связью, а при дальнейшем развитии реакции — диены:



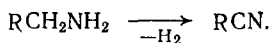
Боковые цепи ароматических соединений также могут дегидрироваться с образованием веществ типа стирола:



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

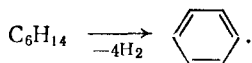


Примером дегидрирования по C—N-связи является отщепление водорода от первичных аминов, протекающее с образованием нитрилов:



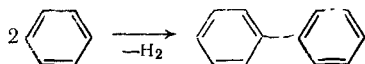
При всех рассмотренных реакциях полностью сохраняется первоначальное расположение атомов в цепи, но имеются процессы дегидрирования, протекающие с его изменением.

Важное значение имеет процесс **дегидроциклизации**, когда из парафинов путем замыкания цикла и дегидрирования получают ароматические углеводороды:



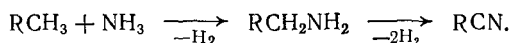
Это — важнейший путь ароматизации узких фракций нефти; он рассмотрен в главе I.

Другой тип реакций дегидрирования — дегидроконденсация — приводит к образованию ди- и полиядерных соединений:

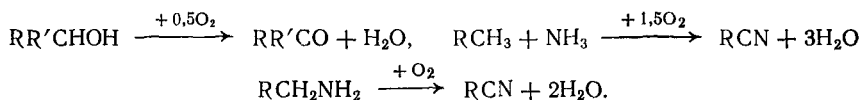


и в конечном счете — к образованию высококонденсированных углеводородов. Протеканием дегидроконденсации объясняется выделение кокса при пиролизе нефтепродуктов и газа.

Иной вид дегидроконденсации наблюдается при синтезе аминов и нитрилов из углеводов и аммиака, когда образуются новые C—N-связи:



Многие из приведенных выше превращений можно проводить при помощи реакций окисления, например синтез карбонильных соединений из спиртов, синтез нитрилов из углеводов и аммиака, синтез нитрилов из аминов:



Иногда такие реакции можно осуществить при недостатке кислорода, когда одновременно происходят и окисление, и дегидрирование:



В других случаях кислорода берется даже больше, чем требуется по стехиометрии, но реакция сводится к дегидрированию:



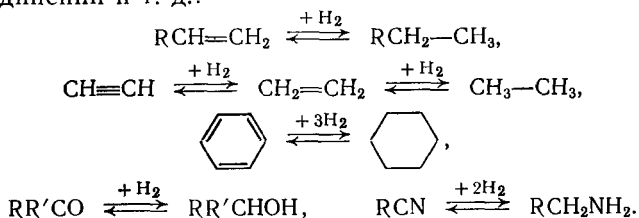
Такого типа процессы называют окислительным дегидрированием. Они занимают промежуточное положение между окислением и дегидрированием и иногда настолько близко примыкают к окислению, что становится трудно провести точную грань между окислением и окислительным дегидрированием.

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).

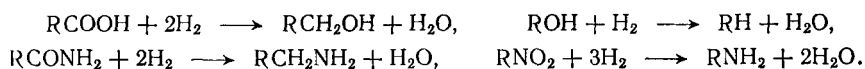
Реакции первой группы противоположны только что рассмотренному дегидрированию с сохранением первоначального расположения атомов в цепи. Они могут происходить с присоединением водорода по связям $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}_{\text{ар}}\text{—C}_{\text{ар}}$, по $\text{C}=\text{O}$ -связи

альдегидов и кетонов, по $C=N$ - и $C\equiv N$ -связям азотсодержащих соединений и т. д.:

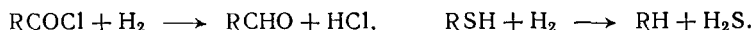


Записанные реакции наиболее ярко демонстрируют обратимость гидрирования-дегидрирования, составляющую характерную особенность этих процессов.

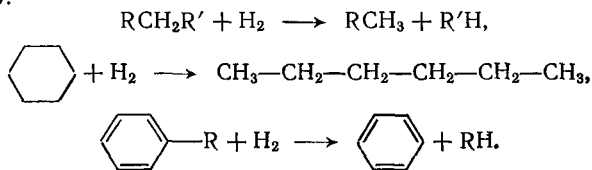
Вторая группа процессов гидрирования соответствует восстановлению органических соединений (хотя к восстановлению относят и превращение карбонильных соединений в спирты, не сопровождающееся отщеплением воды). К ним принадлежит гидрирование карбоновых кислот в спирты, спиртов — в углеводороды, амидов кислот и нитросоединений — в амины и т. д.:



При этом может отщепляться не только вода, но хлорид водорода, аммиак, сероводород:



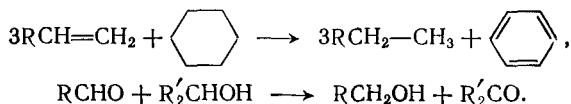
Третья группа реакций гидрирования — с расщеплением углеводородных связей — носит название деструктивного гидрирования, или гидрогенолиза (по аналогии с гидролизом, алкоголизом и т. д.). К ним способны углеводороды с открытой цепью, нафтены, ароматические соединения с боковой цепью:



Эти реакции, следовательно, противоположны процессам дегидроконденсации и дегидроциклизации. Нередко к третьей группе относят и упомянутые выше процессы гидрирования с выделением воды и особенно H_2S и NH_3 , когда происходит деструкция молекулы по $C-S$ - или по $C-N$ -связям.

Особым типом реакций гидрирования-дегидрирования является перераспределение водорода между двумя молекулами, когда одна из них отщепляет водород, а другая присоединяет его (реакция дегидрогидрирования). При этом молекулярный водород часто вообще не требуется. Такие

процессы имеют важное значение в переработке нефтепродуктов (риформинг и др.) и применяются в органическом синтезе.



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ

Реакции дегидрирования и гидрирования имеют много общего в своих физико-химических закономерностях, поскольку они являются системой обратимых превращений. Поэтому их термодинамику, кинетику, катализ и вопросы выбора оптимальных условий лучше изложить при сопоставлении процессов дегидрирования и гидрирования.

Термодинамика реакций дегидрирования и гидрирования

Термохимические данные. Ниже приведены тепловые эффекты основных реакций гидрирования для газообразного состояния веществ. Очевидно, что для процессов дегидрирования, обратных соответствующим реакциям гидрирования, тепловые эффекты имеют ту же абсолютную величину, но противоположны по знаку:

| Реакция | $-\Delta H_{298}^\circ$, кДж/моль |
|--|---------------------------------------|
| 1) $\text{RCH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{H}_2} \text{RCH}_2-\text{CH}_3$ | 113—134 |
| 2) $\text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow{+2\text{H}_2} \text{CH}_3-\text{CH}_3$ | 311 |
| 3) $\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{+3\text{H}_2} \text{C}_6\text{H}_{12}$ | 206 |
| 4) $\text{RCHO} \xrightarrow{+\text{H}_2} \text{RCH}_2\text{OH}$ | 67—83 |
| 5) $\text{R}_2\text{CO} \xrightarrow{+\text{H}_2} \text{R}_2\text{CHOH}$ | ≈ 58 |
| 6) $\text{RCN} \xrightarrow{+2\text{H}_2} \text{RCH}_2\text{NH}_2$ | 134—159 |
| 7) $\text{RCOOH} \xrightarrow[+\text{H}_2]{-2\text{H}_2} \text{RCH}_2\text{OH}$ | 38—42 |
| 8) $\text{RNO}_2 \xrightarrow[+3\text{H}_2]{-2\text{H}_2\text{O}} \text{RNH}_2$ | 439—472 |
| 9) $-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \xrightarrow{+\text{H}_2} -\text{CH}_3 + -\text{CH}_3$ | 42—63 |

Из приведенных данных видно, что все реакции гидрирования являются экзотермическими, а дегидрирование, следовательно, всегда протекает с поглощением тепла.

При расчете на одну молекулу присоединяющегося водорода тепловой эффект оказывается наиболее высоким для соедине-

ний с тройной углерод-углеродной 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 углерод-углеродной 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). Очевидно, что эти же закономерности, но касающиеся 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 приведенных процессов гидрирования. Деструктивное гидрирование по углерод-углеродной связи (реакция 9) сопровождается сравнительно небольшим выделением тепла.

Экзотермичность реакций гидрирования и эндотермичность реакций дегидрирования сильно отражаются на технологическом оформлении этих производств.

Процессы окислительного дегидрирования имеют тепловой эффект, зависящий от доли реакций окисления и собственно 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. Очень важной особенностью большинства реакций гидрирования и всех процессов дегидрирования является их обратимость. Очевидно, что вследствие экзотермичности гидрирования равновесие будет смещаться в его сторону при пониженных температурах, а для эндотермических реакций дегидрирования, наоборот, благоприятна высокая температура. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для наиболее интересных процессов дегидрирования графически изображены на рис. 132 и 133. Для гидрирования они имеют ту же абсолютную величину, но противоположны по знаку. При этом близкие к нулю или отрицательные значения ΔG^0 указывают на возможность практического осуществления реакции и на смещение равновесия в соответствии с известным уравнением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

Из рис. 132 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

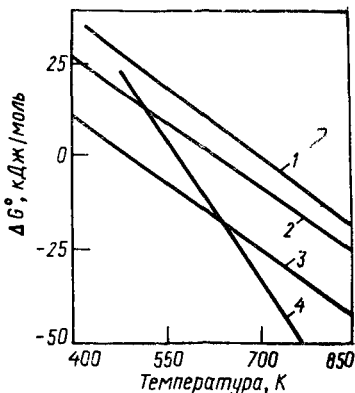
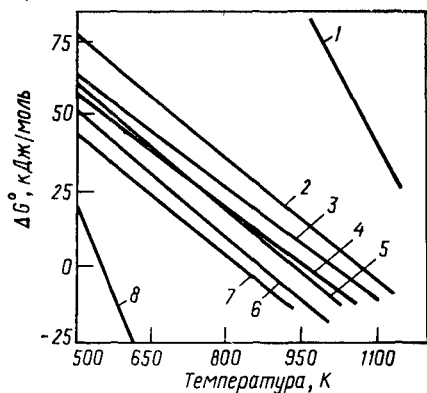


Рис 132 Зависимость изменения энергии Гиббса для реакций дегидрирования углеводородов от температуры

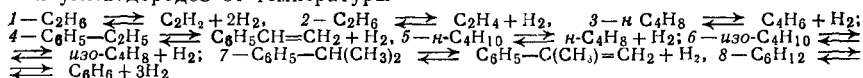
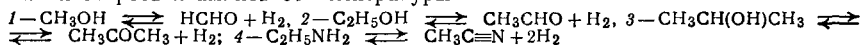


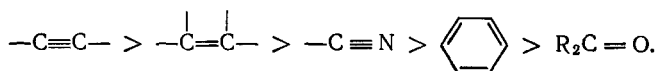
Рис 133 Зависимость изменения энергии Гиббса для реакций дегидрирования спиртов и аминов от температуры



объясняется образованием устойчивой ароматической системы. Наоборот, отщепление водорода с получением углеводородов с сопряженными двойными (кривая 3) и особенно с тройными связями (кривая 1) термодинамически наименее выгодно.

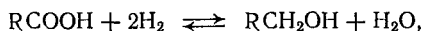
Рис. 133 показывает, что для спиртов и аминов термодинамические отношения при дегидрировании более благоприятны, чем для любых углеводородов, за исключением шестичленных циклоалканов. Равновесие больше смещено вправо у вторичных спиртов (при образовании кетонов) и у первичных аминов (при получении нитрилов), а меньше — для первичных спиртов (особенно для метанола), дающих при дегидрировании альдегиды.

Для обратной реакции гидрирования термодинамические отношения противоположны. Здесь равновесие более благоприятно для гидрирования низших олефинов, диенов и особенно ацетиленовых углеводородов, причем наличие фенильных заместителей и разветвления углеродной цепи сказывается отрицательно. Менее выгодны условия гидрирования альдегидов, нитрилов, кетонов и ароматических ядер. Если провести сравнение для температуры, при которой $K_p = 1$ и $\Delta G^0 = 0$, получим следующий ряд способности к гидрированию, учитывающий только термодинамические факторы:



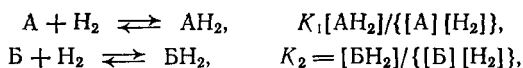
При дегидрировании с образованием этих же функциональных групп или связей ряд будет обратным, причем для других условий он может несколько измениться.

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

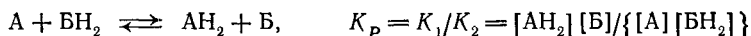


которое сопровождается небольшим изменением ΔG^0 , равным $-21,3$ кДж/моль, причем константа равновесия уменьшается с ростом температуры.

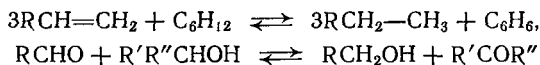
Рассмотренные термодинамические отношения легко применить к реакциям каталитического перераспределения водорода. Если для гидрирования двух веществ при данной температуре константы равновесия равны K_1 и K_2



то, разделив их друг на друга, получаем константу равновесия K_P для реакции перераспределения водорода

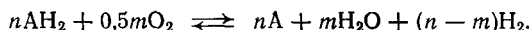


Равновесие реакции перераспределения водорода будет смещено вправо, если $K_1 > K_2$, т. е. когда в термодинамическом отношении вещество А более склонно к гидрированию по сравнению с соединением В. Этим объясняется, что в системах



равновесие значительно смещено вправо.

Особенности окислительного дегидрирования вызваны тем, что при его протекании некоторая часть водорода связывается в воду, которая не влияет на равновесие реакций гидрирования — дегидрирования:



Поэтому равновесие таких процессов зависит от соотношения реакций окисления и дегидрирования. При прочих равных условиях оно всегда смещено вправо больше, чем при собственно дегидрировании, и это является одним из преимуществ окислительного дегидрирования.

Влияние термодинамических факторов на выбор условий процесса. Для получения достаточно высокой фактической степени конверсии реагентов при обратимых процессах гидрирования — дегидрирования необходимо выбрать условия, при которых

достигается возможно более выгодное положение равновесия, зависящее от термодинамических факторов.

Процессы дегидрирования, как ясно из высказанных выше соображений, нужно проводить при относительно высокой температуре, которая для разных технологических процессов меняется от 200 до 600—650 °С. Она зависит от типа исходного вещества и во многом определяется термодинамическими особенностями реакции. Так, дегидрирование спиртов и аминов, которые более склонны к этой реакции, проводят при 200—400 °С, в то время как при получении олефинов, диенов и арилолефинов требуется температура 500—650 °С. Это предопределяет осуществление всех процессов дегидрирования в газовой фазе. При дегидрировании ввиду отщепления водорода всегда происходит увеличение объема газов, и, следовательно, 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. Так, при 595 °С равновесная степень конверсии этилбензола в стирол при $\approx 0,1$ МПа составляет 40 %, а при $\approx 0,01$ МПа уже 80 %. Типичная кривая, иллюстрирующая влияние давления, приведена на рис. 134 для дегидрирования *n*-бутена в бутадиен-1,3. При отщеплении более чем одной молекулы водорода изображенная зависимость проявляется еще резче.

Вместо того чтобы применять вакуум, иногда удобно разбавлять реакционную массу газом или паром, инертным в условиях реакции, что также ведет к снижению парциальных давлений реагентов и росту равновесной степени конверсии. Так как водород смещает равновесие в сторону гидрирования, а другие газы затрудняют выделение целевых продуктов, то на практике часто применяют перегретый водяной пар, сохраняя общее давление $\approx 0,1$ МПа. Влияние разбавления водяным паром на степень равновесной конверсии близко к изображенному на рис. 134.

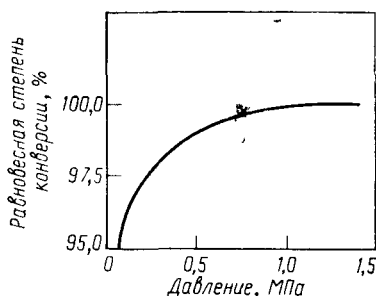
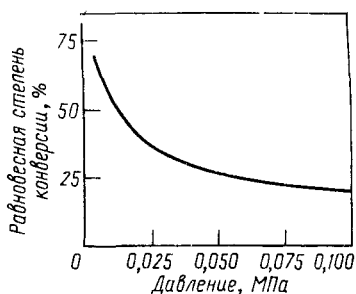
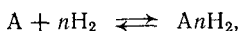


Рис 134 Зависимость равновесной степени конверсии *n*-бутена при дегидрировании его в бутадиен-1,3 от общего давления реагентов при 860 К

Рис 135 Зависимость равновесной степени конверсии бензола при гидрировании его в циклогексан от общего давления реагентов при 200 °С и соотношении $C_6H_6 : H_2 = 1 : 3$

Процессы гидрирования из термодинамических соображений следует проводить при возможно более низкой температуре, позволяющей, однако, достичь приемлемой скорости реакции. В промышленной практике температура колеблется от 100 до 350—400°С (в зависимости от активности катализаторов и реакционной способности исходного вещества). В области относительно низких температур равновесие, как видно из рис. 132 и 133, практически полностью смещено в сторону гидрирования, поэтому реакцию можно провести почти нацело при атмосферном давлении. Поскольку при гидрировании (ввиду поглощения водорода) всегда происходит уменьшение объема, то для увеличения равновесной степени конверсии очень часто (особенно при сравнительно высоких температурах) используют повышенное давление. В таких условиях, далеких от идеальных, константа равновесия зависит от молярных долей N реагентов и их коэффициентов летучести γ . Например, для реакции, при которой присоединяется n моль водорода



справедливо, такое уравнение константы равновесия:

$$K_a = \frac{a_{AnH_2}}{a_A a_{H_2}^n} = \frac{1}{p^n} \frac{N_{AnH_2}}{N_A N_{H_2}^n} \cdot \frac{\gamma_{AnH_2}}{\gamma_A \gamma_{H_2}^n} = \frac{1}{p^n} K_N K_\gamma.$$

Молярная доля продукта гидрирования растет с повышением давления в тем большей степени, чем больше присоединяется молекул водорода по стехиометрическому уравнению реакции. В связи с тем, что равновесная степень конверсии входит в числитель и знаменатель выражения для K_N , зависимость степени конверсии от давления обычно выражается кривой с насыщением (рис. 135), типичной для всех процессов гидрирования. В промышленной практике применяют 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 $\approx 0,1$ МПа, 200°С и молярном отношении $C_6H_6 : H_2 = 1 : 3$ дает равновесную степень конверсии 95,7 %, которая при 10-кратном избытке водорода повышается до 99,5 %.

Катализаторы, механизм и кинетика реакций дегидрирования и гидрирования

Катализаторы. Кроме термических превращений, протекающих при высокой температуре и сопровождающихся глубоким расщеплением и конденсацией, все реакции гидрирования и дегидрирования — каталитические. Применение катализаторов позволяет достигнуть высокой скорости процессов при сравнительно низкой температуре, когда еще не получают значительного раз-

вития нежелательные побочные реакции. Ввиду обратимости реакций дегидрирования — гидрирования и способности любых катализаторов одинаково ускорять как прямой, так и обратный процесс, обе эти реакции в принципе катализируются одними и теми же веществами. Их можно разделить на три главные группы:

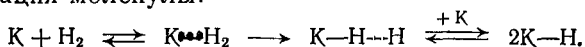
1) металлы VIII группы (Fe, Co, Ni, Pd, Pt) и IB подгруппы (Cu, Ag) Периодической системы, а также смеси этих металлов (сплавы);

2) оксиды металлов (MgO, ZnO, Cr₂O₃, Fe₂O₃ и др.);

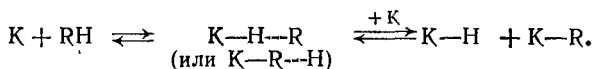
3) сложные оксидные и сульфидные катализаторы, состоящие из смеси оксидов или сульфидов (медь- и цинкхромоксидные CuO·Cr₂O₃ и ZnO·Cr₂O₃, кобальтмолибденоксидные — CoO·MoO₃, никель- и кобальтвольфрамкислотные — NiO·WO₃, CoO·WO₃).

Эти вещества, особенно металлы, часто наносят на пористые носители и добавляют к ним различные промоторы — оксиды других металлов, щелочи и др. Катализаторы применяют в разных формах — от тонкодиспергированных в жидкости до формованных (в виде цилиндров, колец, таблеток). Они обладают разной активностью и селективностью для каждого конкретного процесса, причем пока не найдено каких-либо общих закономерностей, определяющих оптимальный выбор катализатора.

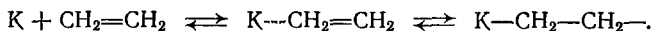
Механизм реакций гидрирования и дегидрирования. Эти процессы относятся к типу гомолитических превращений, в принципе подобных гетерогенно-каталитическим реакциям окисления. Важную роль играет хемосорбция реагентов на активных центрах (K), при которой за счет электронных переходов с участием катализатора ослабляются или полностью разрываются химические связи в адсорбированной молекуле. Разными методами показано, что, когда водород сорбируется металлами, за физической адсорбцией следуют частичное ослабление связей и диссоциация молекулы:



Насыщенные углеводороды сорбируются в меньшей степени, но для них также возможна диссоциация по C—H-связи:



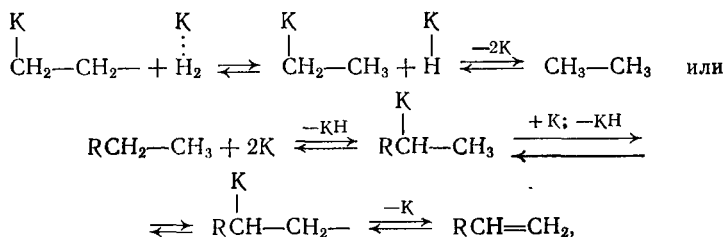
Олефины, ароматические соединения и в еще большей мере ацетилен и его гомологи обладают высокой способностью к сорбции, которая протекает в основном за счет частичного или полного раскрытия ненасыщенной связи:



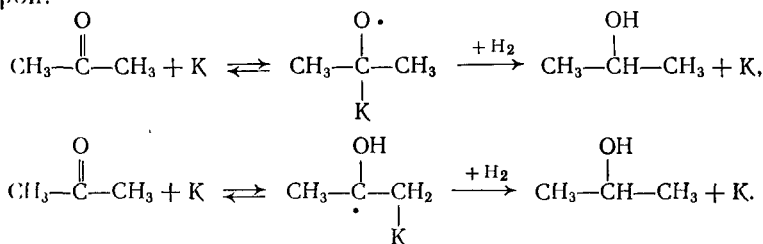
Оксидные катализаторы ведут себя подобным же образом, но их способность к хемосорбции водорода и углеводородов меньше, чем у металлов. Органические кислород- и азотсодер-

жащие соединения лучше сорбируются на оксидных катализаторах, чем на металлах.

Дальнейшее взаимодействие протекает между двумя хемосорбированными частицами, находящимися на соседних активных центрах поверхности, или между хемосорбированной частицей и физически адсорбированной или налетающей из объема молекулой. При этом в равновесных процессах гидрирования — дегидрирования обратима каждая элементарная стадия:



Реакции гидрирования карбонильных соединений и дегидрирования спиртов имеют некоторые особенности. Для них возможны карбонильный механизм с хемосорбцией по С—О-связи, а также енольный механизм, когда реакция протекает по С—С-связи и включает стадию енолизации карбонильного соединения. Опыты с мечеными соединениями показали, что при низкой температуре преобладает первый механизм, а при более высокой — второй:



Кинетика реакций гидрирования и дегидрирования. Скорость этих реакций, как и для других гетерогенно-каталитических процессов, в общем случае может зависеть от диффузионных и кинетических факторов. Первые из них играют тем меньшую роль, чем интенсивнее перемешивание и турбулентность потоков и чем ниже температура. В большинстве случаев кинетика гидрирования и дегидрирования описывается общим уравнением Лэнгмюра — Хиншельвуда, выведенным для случая, когда лимитирующей стадией является химическая реакция на поверхности катализатора. Если обозначить через b адсорбционные коэффициенты и через p — парциальные давления реагентов, то для обратимой реакции дегидрирования при мономолекулярном расщеплении сорбированного вещества имеем

$$r = k \frac{p_{\text{AH}_2} - p_{\text{A}}p_{\text{H}_2}/K_p}{1 + b_{\text{AH}_2}p_{\text{AH}_2} + b_{\text{A}}p_{\text{A}} + b_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2}}$$

и при взаимодействии хемосорбированного вещества с другими активными центрами поверхности:

$$r' = k' \frac{p_{\text{АН}_2} - p_{\text{А}} p_{\text{Н}_2} / K_p}{(1 + b_{\text{АН}_2} p_{\text{АН}_2} + b_{\text{А}} p_{\text{А}} + b_{\text{Н}_2} p_{\text{Н}_2})^2}.$$

В зависимости от величины адсорбционных коэффициентов эти уравнения часто упрощаются. Существенно, что хемосорбция дегидрированного продукта А обычно намного больше, чем для насыщенного соединения АН₂ и водорода, и в знаменателе уравнений можно нередко пренебречь не только единицей, но и другими слагаемыми, кроме $b_{\text{А}} p_{\text{А}}$. Так, для скорости дегидрирования *n*-бутана в *n*-бутен экспериментально получено уравнение

$$r = k \frac{p_{\text{C}_4\text{H}_{10}} - p_{\text{C}_4\text{H}_8} p_{\text{Н}_2} / K_p}{p_{\text{C}_4\text{H}_8}},$$

указывающее на торможение процесса олефином.

Кажущаяся энергия активации процессов дегидрирования довольно высока: для превращения *n*-бутана в *n*-бутен 170—190 кДж/моль, для дегидрирования *n*-бутена в бутadiен 105—140 кДж/моль, для дегидрирования этилбензола в стирол 152 кДж/моль. Это определяет сильную зависимость скорости дегидрирования от температуры, причем способность к дегидрированию на оксидных катализаторах уменьшается в ряду: спирты > амины > алкилбензолы > парафины, увеличиваясь при удлинении и разветвлении углеродной цепи.

Процессы гидрирования обычно осуществляются в условиях, когда равновесие значительно смещено вправо, и можно пренебречь обратной реакцией дегидрирования. Кроме того, насыщенный продукт гидрирования имеет небольшой адсорбционный коэффициент и поэтому обычно не входит в кинетическое уравнение процесса. Наоборот, при высоком давлении становится существенной сорбция не только исходного вещества, но и Н₂, что дает:

$$r = k p_{\text{А}} p_{\text{Н}_2} / (1 + b_{\text{А}} p_{\text{А}} + b_{\text{Н}_2} p_{\text{Н}_2}).$$

С такими катализаторами, как платина, палладий и никель, энергично сорбирующими водород, скорость реакции при умеренных температурах (100 °С) не зависит от парциального давления водорода. Оно начинает влиять на скорость только при повышении температуры — вначале незначительно, а затем пропорционально возрастанию давления. Наблюдается и отчетливое самоторможение реакции исходным ненасыщенным соединением, причем кажущийся порядок реакции по этому соединению может быть дробным или нулевым (например, при гидрировании бензола).

На оксидных контактах сорбция водорода менее значительна, чем на металлах, вследствие чего скорость обычно зависит от парциального давления водорода линейно. Этим обусловлена

Полная эффективность применения высоких давлений и избытка водорода при гидрировании на оксидных катализаторах. В жидкофазных процессах высокое давление оказывает дополнительное влияние, повышая растворимость водорода в реакционной массе; возможна линейная, квадратичная и даже более сильная зависимость скорости реакции от давления. Так, при гидрировании этиллаурата в лауриловый спирт на медь-аромоксидном контакте скорость с повышением давления от 10 до 20 МПа возрастает в 7 раз, а с увеличением до 30 МПа — в 28 раз.

Температура оказывает на скорость гидрирования (в отличие от дегидрирования) небольшое влияние. Обычно при повышении температуры на 30—50 °С скорость примерно удваивается, что соответствует энергии активации 21—42 кДж/моль.

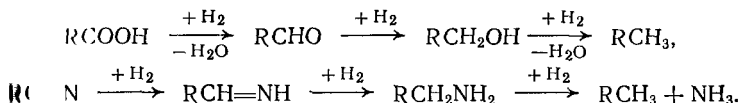
По способности к гидрированию разные классы соединений располагаются в следующие ряды:

Оlefины > Ацетилен и его производные > Ароматические углеводороды;

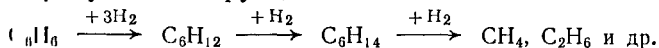
Альдегиды > Кетоны > Нитрилы > Карбоновые кислоты.

Селективность реакций гидрирования и дегидрирования. Селективность этих реакций важна в двух отношениях — для превращения более глубоких превращений, ведущих к снижению доли целевого продукта, и для направленного взаимодействия определенной функциональной группы исходного вещества. Дополнительно, 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:



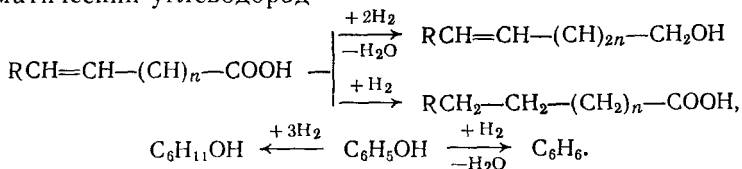
В дальнейшем развитии этих реакций может произойти гидрирование органического соединения с образованием нежелательных продуктов деструкции:



Во всех этих случаях всегда требуется остановить реакцию на определенной стадии, т. е. провести частичное гидрирование исходного вещества, ограничив протекание последующих превращений.

С другой стороны, в молекуле органического соединения нередко находится две или несколько функциональных групп, способных к гидрированию, причем должно протекать гидрирование только одной из них. Так, при гидрировании ненасыщенных спиртов можно получить ненасыщенный спирт или насыщенную спирты, из фенолов — спирт циклогексанового ряда или

ароматический углеводород:



В процессах дегидрирования тоже наблюдается подобная система последовательных и параллельных реакций, которые дополняются превращениями, вызванными более высокой температурой по сравнению с гидрированием. Например, происходят крекинг сырья, гидрогенолиз под действием образующегося водорода, а также реакции полимеризации, циклизации и дегидроконденсации, ведущие в конечном счете к выделению смолистых веществ и кокса, дезактивирующих катализатор.

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 поверхностью катализатора. Часто оба фактора влияют параллельно, иногда первый из них превалирует над вторым. Вследствие этого, например, двойные связи арилолефинов всегда гидрируются в первую очередь по сравнению с ароматическим ядром, а альдегидные группы — быстрее кетонных. Имеются, однако, примеры, когда реакционная способность и хемосорбция изменяются в противоположных направлениях. Тогда вещество, лучше сорбируемое, вытесняет с поверхности катализатора другой реагент или промежуточный продукт и гидрируется в первую очередь. Этим объясняется, что ацетилен и его гомологи можно селективно гидрировать в соответствующие олефины, несмотря на более высокую реакционную способность образующихся олефинов. Меньшая сорбируемость целевых продуктов последовательных превращений (например, спиртов при гидрировании кислот и карбонильных соединений, аминов при гидрировании нитрилов и т. д.) позволяет провести реакцию с лучшей селективностью и более высоким выходом.

Сорбционная способность катализатора по отношению к различным веществам или функциональным группам является важным показателем, учет которого при выборе контакта служит мощным средством повышения селективности реакции. Металлические катализаторы, особенно платина, палладий и никель, не имеют специфической способности к адсорбции полярных соединений и функциональных групп, и на их поверхности легче протекает адсорбция реагента по углерод-углеродным связям. Поэтому ненасыщенные кетоны, карбоновые кислоты и некоторые производные ароматических углеводородов гидрируются на металлических контактах главным образом по углерод-углеродным связям с сохранением полярной группы (гидрирование ненасыщенных жиров и кислот, получение циклогексанола

но фенола). Наоборот, оксидные катализаторы, имеющие полярную кристаллическую решетку, обладают специфической сорбционной способностью к полярным группам органических веществ. Полифункциональное соединение при адсорбции на поверхности оксидного катализатора оказывается ориентированным по полярной группе, в связи с чем ненасыщенные и ароматические альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, нитросоединения и другие вещества гидрируются на оксидных катализаторах преимущественно 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 реакционно-способным группам или остановить его на определенной промежуточной стадии. Наоборот, повышение температуры способствует глубоким превращениям. Существенно, что нежелательные побочные реакции гидрогенолиза, крекинга, дегидроконденсации и другие имеют более высокую энергию активации, чем дегидрирование или гидрирование. Так, для крекинга *n*-бутана энергия активации равна ≈ 250 кДж/моль, а для его дегидрирования в *n*-бутен только 168—184 кДж/моль, что позволяет повысить селективность путем снижения температуры. Поскольку при уменьшении температуры одновременно уменьшаются скорость процесса и производительность реактора, то практически в каждом случае можно найти область оптимальных температур, соответствующую минимуму экономических затрат. Дополнительные ограничения на выбор этого оптимума налагает обратимость реакции гидрирования — дегидрирования.

Наконец, при прочих равных условиях селективность 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 приводит до высокой степени конверсии (более 90 %), а время контакта в разных случаях изменяется от долей минуты до нескольких часов. При более высокотемпературном дегидрировании, особенно обратимостью реакции, степень конверсии составляет иногда всего 20—40 %, а время контакта находится в пределах от долей секунды до нескольких секунд.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ

Из всех процессов дегидрирования здесь рассмотрены только три, имеющие наибольшее практическое значение:

1) дегидрирование и окисление спиртов (получение формальдегида и некоторых кетонов);

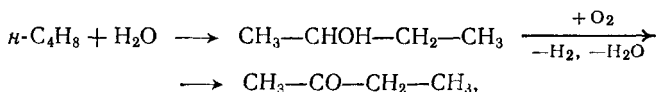
2) дегидрирование алкилароматических соединений (получение стирола и его гомологов);

3) дегидрирование парафинов и олефинов (получение бутадиена-1,3 и изопрена).

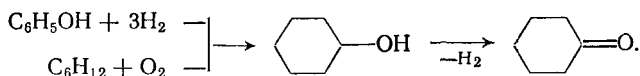
Дегидрирование и окисление спиртов

Раньше этим путем получали многие альдегиды и кетоны, а также бутадиен-1,3 по методу Лебедева, но теперь данный процесс сохранил свое значение только для дегидрирования и окисления вторичных спиртов в кетоны и метанола в формальдегид.

Дегидрирование и окисление вторичных спиртов. Этим методом получают частично ацетон (из изопропанола), метилэтилкетон (из *втор*-бутанола) и циклогексанон (из циклогексанола). В первых двух случаях рассматриваемому процессу предшествует стадия гидратации соответствующего олефина (глава 3):



а в последнем — окисление циклогексана (глава 4) или гидрирование фенола:



Как видно из рис 133, равновесие реакций дегидрирования вторичных спиртов значительно сдвинуто вправо уже при 250—300 °С, но процесс осуществляют при 400—450 °С, когда реакция становится практически необратимой. Катализаторами служат медь, оксид цинка, серебро на пемзе и др. Побочно происходит дегидратация спирта, с образованием олефина, но селективность по кетону высока — достигает 98 %. Это позволяет работать при 80—90 %-й степени конверсии с рециркуляцией непревращенного спирта на дегидрирование.

Значительная эндотермичность дегидрирования обуславливает применение трубчатых реакторов, в межтрубном пространстве которых циркулируют горячие газы от сжигания газообразного или жидкого топлива. Схема типичного реакционного узла для дегидрирования спиртов представлена на рис. 136. 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 охлажденными топочными газами. Затем пары спирта попадают в реактор 2, где в трубах находится катализатор. Реакционная смесь подогревается горячими топочными газами, находящимися в меж-

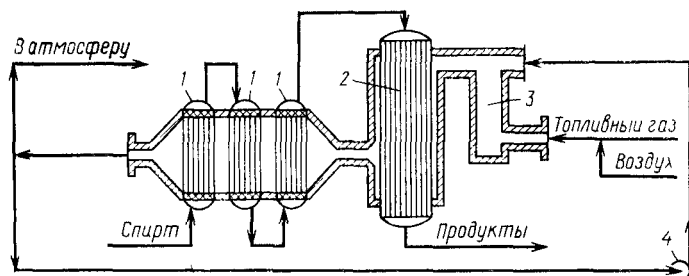


Рис. 136. Реакционный узел для дегидрирования спиртов:

1 — испарители-перегреватели; 2 — трубчатый реактор, 3 — топка; 4 — газодувка

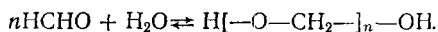
в крупном пространстве, что компенсирует поглощение тепла из-за эндотермичности процесса. По выходе из контактного аппарата реакционные газы охлаждают в холодильнике-конденсаторе (на рисунке не показан), а в случае летучих продуктов их дополнительно улавливают водой. Полученный конденсат (и водные растворы) ректифицируют, выделяя целевой продукт и непрореагировавший спирт, возвращаемый на дегидрирование.

Процесс окисления вторичных спиртов имеет ряд преимуществ по сравнению с процессом дегидрирования: необратимость, экзотермичность и высокая скорость реакции, позволяющие интенсифицировать процесс и создавать установки большой единичной мощности. Выход кетонов также остается достаточно высоким, особенно при получении ацетона и метилэтилкетона (более 95 %). Катализаторами реакции окисления могут служить медь и серебро, осажденное на пемзе или Al_2O_3 . При повышенной температуре (400—500 °C) процесс протекает во внешней диффузионной области гетерогенного катализа.

Применяются адиабатические реакторы со сплошным слоем гетерогенного катализатора. Состав исходной смеси спирта и воздуха ограничивается нижним пределом взрываемости соответствующей смеси. После рекуперации тепла горячих реакционных газов и охлаждения ацетон или метилэтилкетон абсорбируют водой, а чистые продукты получают при ректификации их водных растворов, возвращая воду на стадию абсорбции.

Производство формальдегида. Дегидрированием или окислением первичных спиртов получают только формальдегид (из этианола).

Формальдегид HCHO представляет собой в безводном состоянии бесцветный газ с острым раздражающим запахом (т. конденс. — 19 °C при $\approx 0,1$ МПа). При хранении он легко полимеризуется и нередко выпускается в виде твердого полимера — параформальдегида (параформ), который легко деполимеризуется. Параформ является линейным полимером с повторяющимися оксиметиленовыми звеньями (число их от 8 до 100):

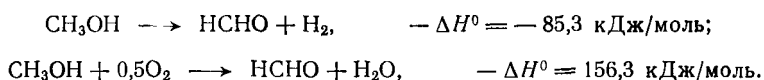


Большей частью формальдегид выпускают в виде 37 %-го водного раствора, называемого *формалином*. В нем формальдегид присутствует в виде гидрата $\text{НСНО} \cdot \text{Н}_2\text{О}$ и низкомолекулярных полимеров (полиоксиметиленгликоли). Во избежание более глубокой полимеризации и выпадения осадка к формалину добавляют 7—12 % (масс.) метанола в качестве стабилизатора.

Формальдегид выпускают в очень крупных масштабах и применяют для производства ряда полимеров (феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидные полимеры, полиформальдегид) и в качестве промежуточного вещества для синтеза изопрена, пентаэритрита, гексаметилентетрамина (уротропин) и других ценных веществ.

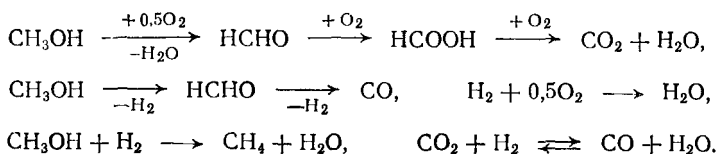
Кроме встречавшегося ранее способа окисления низших парафинов (глава 6), главную массу формальдегида производят из метанола двумя методами — дегидрированием, совмещенным с частичным окислением, и окислением в избытке воздуха.

Совмещенное дегидрирование и окисление метанола. Дегидрирование первичных спиртов, в том числе метанола, менее благоприятно по сравнению с вторичными спиртами по условиям равновесия и селективности реакции. По этой причине, а также с целью устранения эндотермичности процесса осуществили совмещенное дегидрирование и окисление метанола:



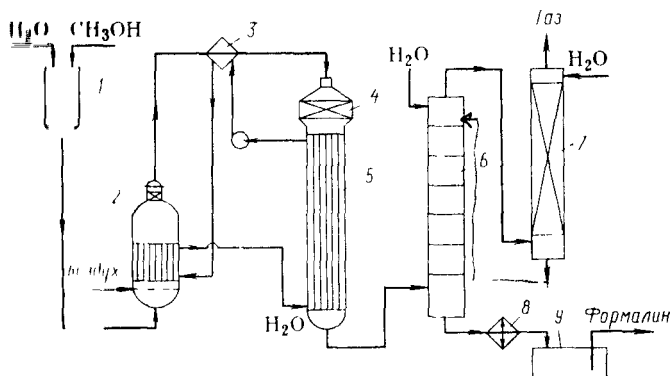
Можно так подобрать соотношение этих реакций, что суммарная реакция будет экзотермична настолько, чтобы возместить потери тепла в окружающую среду и нагреть исходную смесь до нужной температуры. Практически при получении формальдегида такое положение достигается, когда процесс на 55 % идет через окисление и на 45 % через дегидрирование, и тогда процесс можно осуществить в адиабатических реакторах, не имеющих поверхностей теплообмена. В этом состоит одно из преимуществ совмещенного процесса окисления и дегидрирования спиртов. При указанном соотношении реакций дегидрирования и окисления исходная паровоздушная смесь должна содержать ≈ 45 % (об.) метанола, что находится за верхним пределом взрываемости метанола в воздухе [34,7 % (об.)].

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



Окислительное дегидрирование проводят при недостатке кислорода, поэтому глубокое окисление не получает значительного развития. В то же время само дегидрирование, инициируемое кислородом, протекает быстрее, и все ранее упомянутые побочные реакции не так заметны, как при дегидрировании других первичных спиртов. Это позволяет проводить реакцию при более высокой температуре (500—600°C), большой скорости и времени контакта 0,01—0,03 с. Выход формальдегида на пропущенное сырье достигает 80—85 % при степени конверсии метанола 85—90 %. Замечено, что добавление воды к исходному метанолу повышает выход и степень конверсии, по-видимому, в результате разложения ацеталей. Катализаторами синтеза формальдегида этим методом служат металлическая медь (в виде сетки или стружек) или серебро, осажденное на Al_2O_3 . Последний катализатор оказался более эффективным и широко применяется в промышленности.

Технологическая схема производства формальдегида окислительным дегидрированием метанола изображена на рис. 137. Метанол, содержащий 10—12 % воды, из напорного бака 1 непрерывно поступает в испаритель 2. Туда же через распределительное устройство подают воздух, очищенный от пыли и других загрязнений. Воздух барботирует через слой водного метанола в нижней части испарителя и насыщается его парами. В образующейся паровоздушной смеси должно содержаться 10—12 % метанола. Поддержание такого состава смеси очень важно для обеспечения взрывобезопасности и нормального протекания процесса. Поэтому работа испарительной системы полностью автоматизирована: поддерживают постоянные уровень метанола в испарителе, ее температуру (48—50°C) и скорость движения воздуха, благодаря чему обеспечиваются необходимые температурный режим и степень конверсии в адиабатическом реакторе.



137 Технологическая схема производства формалина:

1 — напорный бак, 2 — испаритель, 3 — перегреватель, 4 — реактор; 5, 8 — холодильник, 6, 7 — скруббер, 9 — сборник

Паровоздушная смесь проходит брызгоуловитель, находящийся в верхней части испарителя, затем перегреватель 3 и поступает в реактор 4, в средней части которого находится катализатор. Реакционные газы сразу же попадают в подконтактный холодильник 5 (смонтирован вместе с реактором), где происходит быстрое охлаждение смеси и предотвращается распад формальдегида. В разных схемах охлаждение осуществляют проточной водой или паровым конденсатом, когда холодильник играет роль генератора пара низкого, среднего или даже высокого давления. Полученный пар (или горячая вода) служит для перегрева поступающей смеси в перегревателе 3 и для обогрева испарителя 2.

Охлажденные реакционные газы поступают в абсорбер 6, выполненный в виде тарельчатой колонны; жидкость на тарелках охлаждают внутренними или выносными холодильниками (на схеме не изображены). Абсорбер орошают таким количеством воды, чтобы в кубе получился 36—37 %-й формалин. Стадии абсорбции и разделения продуктов оформляют двумя разными способами.

По одному из них в абсорбере поглощают как формальдегид, так и непревращенный метанол, который содержится в продуктах реакции в количестве, как раз достаточном для стабилизации формальдегида. В этом случае верхнюю тарелку абсорбера охлаждают рассолом, а колонна 7 служит лишь для санитарной очистки газа, в то время как для получения безметанольного формалина (требуемого иногда для различных целей) необходима установка для отгонки метанола.

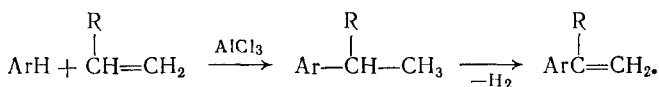
При втором способе в абсорбере поглощают преимущественно формальдегид; тогда скруббер 7 служит для абсорбции метанола, который отгоняют от воды и возвращают на реакцию. В обоих случаях формалин из куба абсорбера 6 охлаждают в холодильнике 8 и собирают в сборнике 9.

Окисление метанола в формальдегид является новым, недавно разработанным и реализованным в промышленности процессом. Его осуществляют в избытке воздуха при 350—430 °С и атмосферном давлении с оксидным железомолибденовым катализатором [твердый раствор MoO_3 в $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$], работающим по окислительно-восстановительному механизму с участием кислорода решетки. Процесс отличается высокой степенью конверсии метанола (99 %) и селективностью (95—96 %), а также сильной экзотермичностью, что заставляет использовать трубчатые реакторы с охлаждением подходящим теплоносителем. Таковым на разных установках является кипящая под давлением вода или промежуточный теплоноситель, с помощью которого генерируют пар давлением до 3 МПа. Этого пара хватает для всех внутренних нужд, в том числе для привода воздушного турбокомпрессора, а избыток пара (1,8 т на 1 т формальдегида) используют для других целей. Несмотря на более высокие капиталовложения и металлоемкость реакционного

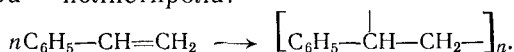
угля, а также на меньшую производительность катализатора, процесс окисления метанола в формальдегид получает все более широкое распространение из-за снижения затрат сырья, высоких степени конверсии метанола и энерготехнологической эффективности производства.

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 рассмотренного ранее (глава 4) алкилирования бензола или его гомологов олефином:



Стирол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ представляет собой бесцветную жидкость (т. кип. $145,2^\circ\text{C}$ при $0,1$ МПа). Он полимеризуется при нагревании или под влиянием инициаторов с образованием твердого полимера — полистирола:



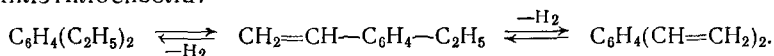
Полистирол обладает хорошими электроизоляционными свойствами и большой химической стойкостью. Он применяется для изготовления деталей электро- и радиотехнической аппаратуры, пенопластов, пластмассовых изделий общего назначения. Широко используются сополимеры стирола с акрилонитрилом, диинилбензолом, N-винилкарбазолом. Одной из важнейших областей применения стирола является производство синтетических каучуков СКС путем сополимеризации стирола с бутадиеном.

α **Метилстирол** $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ — бесцветная жидкость, кипящая при $161-162^\circ\text{C}$. Он полимеризуется медленнее стирола, что облегчает его выделение из реакционных смесей и хранение. В производстве синтетических каучуков (сополимеризацией с бутадиеном) α -метилстирол применяют наравне со стиролом, но для выработки пластических масс его используют в ограниченном количестве.

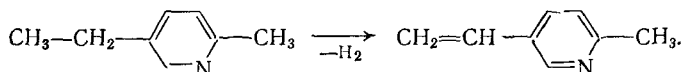
Из других винильных мономеров ароматического ряда следует отметить **винилтолуолы** $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$, представляющие собой смесь 65 % *мета*- и 35 % *пара*-изомеров. Их получают из смеси этилтолуолов, образующихся при этилировании толуола. Замена стирола винилтолуолами представляет интерес для расширения сырьевой базы (толуол менее дефицитен, чем бензол) и модифицирования свойств полимеров. Указывается на возможности производства и применения *хлорстиролов*

Cl—C₆H₄—CH=CH₂, *винилнафтали*на C₁₀H₇—CH=CH₂ и других аналогичных соединений.

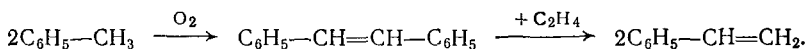
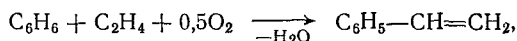
Дивинилбензол C₆H₄(CH=CH₂)₂ (смесь изомеров) используется в производстве ионообменных смол — его нерастворимых сополимеров со стиролом, в которые вводят ионообменные группы. Дивинилбензол получают из смеси изомеров диэтилбензола, причем дегидрирование идет с промежуточным образованием винилэтилбензола:



Еще один ценный мономер, получаемый дегидрированием соответствующего диалкилпиридина, — *5-винил-2-метилпиридин*:



Важнейшим из перечисленных веществ является стирол. Дополнительным его источником стало в последние годы совместное получение пропиленоксида и стирола через гидропероксид этилбензола (глава 6). Интересны также новые методы — окислительное сочетание бензола с этиленом в присутствии Pd-катализатора и окислительная конденсация толуола в стильбен с последующим диспропорционированием стильбена с этиленом:



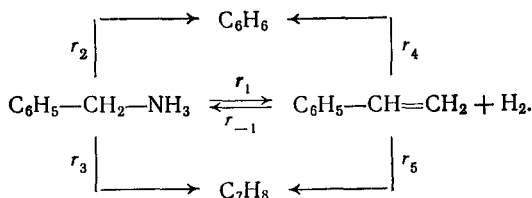
Однако метод дегидрирования алкилбензолов остается главным для производства арилолефинов.

Основные закономерности процесса. Как видно из ранее рассмотренных термодинамических отношений, равновесие реакций дегидрирования алкилбензолов неблагоприятно для получения арилолефинов. Поэтому 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, при получении стирола и α-метилстирола до (6 ÷ 8):1 при синтезе дивинилбензола.

В качестве гетерогенных катализаторов раньше применяли стирол-контакты на основе ZnO, но теперь используют только железоокисные катализаторы, содержащие 55—80 % Fe₂O₃, 2—28 % Cr₂O₃, 15—35 % K₂CO₃, и некоторые окисные добавки. Считается, что K₂CO₃ способствует саморегенерации катализатора за счет конверсии углеродистых отложений водяным паром. Катализатор работает непрерывно в течение 1—2 месяцев, после чего его регенерируют, выжигая кокс воздухом; общий срок службы катализатора 1—2 года.

При дегидрировании алкилбензолов на этих катализаторах происходит ряд побочных реакций. Так, из этилбензола обра-

ются бензол и толуол, причем схема превращений в этом случае такая:



При дегидрировании изопропилбензола побочно образуются этилбензол, стирол, толуол и бензол, из диэтилбензола — этилбензол, стирол, этилтолуол, метилстирол и др. По этой причине в полученном газе кроме водорода содержится метан, этилен, этил и (за счет конверсии кокса) оксиды углерода.

Селективность дегидрирования алкилбензолов зависит от температуры, разбавления водяным паром и степени конверсии. Из предыдущей схемы дегидрирования этилбензола ясно, что дифференциальная селективность по стиролу выражается уравнением:

$$\varphi_{\text{Ст}} = \frac{d[\text{Стирол}]}{d[\text{Этилбензол}]} = \frac{1 - (r_4 + r_5)/(r_1 - r_{-1})}{1 + (r_2 + r_3)/(r_1 - r_{-1})}.$$

Из него видно, что селективность особенно падает, когда фактическая степень конверсии приближается к равновесной, т. е. когда r_{-1} приближается по величине к r_1 . Разбавление паром, увеличивая равновесную степень конверсии, способствует росту селективности. С повышением температуры является двояким: с одной стороны, при повышении тоже растет 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 580—600°C, для более реакционноспособного изопропилбензола 530—550°C. Кроме того, при высоких степени разбавления водяным паром и температуре существует оптимальная фактическая степень конверсии, определяемая экономическими соображениями. Надлежащий выбор катализатора и условий процесса позволяет получить селективность до 90%.

Реакционный узел дегидрирования алкилбензолов можно выполнить разным образом. Один из вариантов — трубчатый реактор, обогреваемый топочным газом, по типу, изображенному на рис. 136. Его достоинство — близкий к изотермическому профиль температуры, что позволяет получать повышенную степень конверсии при хорошей селективности. Высокие металлоемкость и капитальные затраты на такой реактор привели, однако, к отказу от других аппаратов — со сплошным слоем катализатора, имеющих поверхности теплообмена (рис. 138, а). Они работают в аднабатических условиях, и реакционная смесь постепенно охлаждается, причем водяной пар играет здесь и роль

аккумулятора тепла, не давая смеси чрезмерно охладиться. При получении стирола в единичном адиабатическом реакторе обычная степень конверсии этилбензола составляет $\approx 40\%$ с изменением температуры на входе и выходе из слоя катализатора от $600\text{--}620$ до $540\text{--}570^\circ\text{C}$ при объемной скорости по жидкому этилбензолу $0,2\text{--}0,3\text{ ч}^{-1}$. Недостатки такого единичного реактора — существенное охлаждение смеси, вызывающее смещение равновесия в нежелательную сторону и зависящее от этого снижение скорости и селективности. Степень конверсии нельзя довести до значительной величины, и это повышает удельный расход пара.

На новых установках применяют поэтому иные конструкции реакционного узла, приближающие процесс к изотермическому и лучше учитывающие особенности равновесия реакции. В одном из них (рис. 138, б) имеются два реактора (или два слоя катализатора); охладившуюся в первом аппарате смесь до подачи во второй подогревают перегретым паром до $600\text{--}630^\circ\text{C}$. Реактор, изображенный на рис. 138, в, имеет два-три кольцевых слоя катализатора, причем 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 ее параметров от равновесного состояния и способствует росту скорости и селективности реакции. В этих новых установках при сохранении высокой селективности ($89\text{--}90\%$) достигаются большие степени конверсии ($60\text{--}75\%$) и интенсивность процесса (объемная скорость $0,5\text{--}0,6\text{ ч}^{-1}$), снижается удельный расход пара.

Технологическая схема производства стирола изображена на рис. 139. Свежий и рециркулирующий этилбензол вместе с небольшим количеством пара подают в теплообменники 3 и 4,

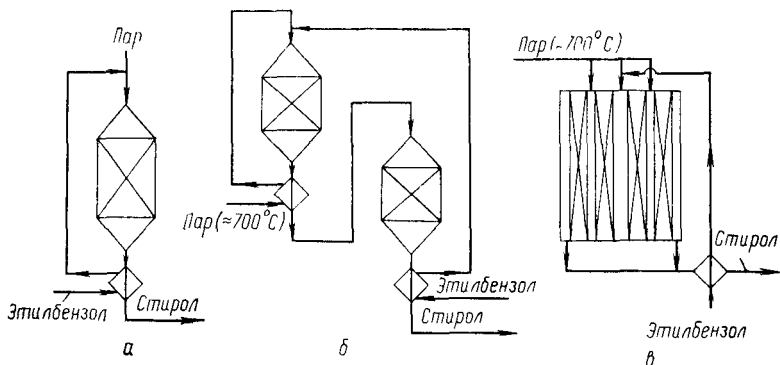


Рис. 138. Реакционные узлы для дегидрирования этилбензола:

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

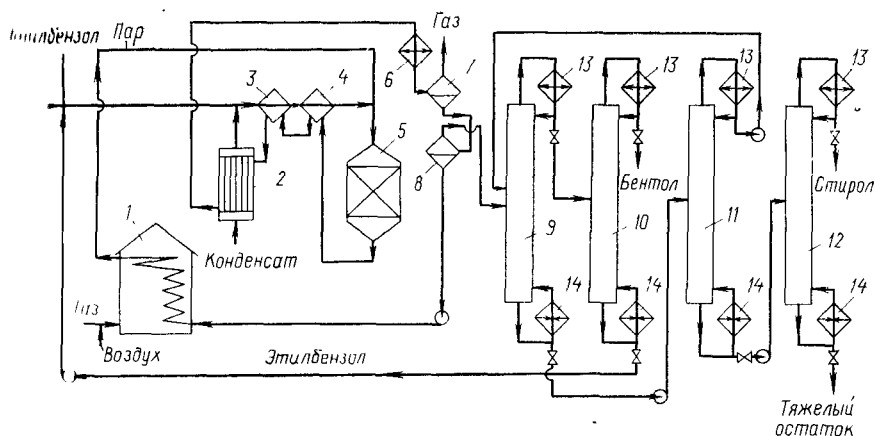


Рис. 139. Технологическая схема производства стирола:

1 — трубчатая печь; 2 — котел-утилизатор; 3, 4 — теплообменники; 5 — реактор; 6 — холодильники; 7, 8 — сепараторы; 9—12 — ректификационные колонны; 13 — дефлегматоры, 14 — кипятильники

где пары нагреваются горячей реакционной смесью до 520—530 °C. Перегретый до 700 °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 из реактора имеет температуру 560 °C. Она отдает свое тепло вначале 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. После этого в сепараторе 8 конденсат разделяют на водную и органическую фазы. Последнюю, содержащую непревращенный этилбензол, стирол и побочные продукты (бензол, толуол), называют печным маслом. Оно поступает на ректификацию, которую оформляют с учетом довольно значительной склонности стирола к термической полимеризации. Чтобы ее предотвратить, используют ингибиторы (например, гидрохинон), снижают температуру перегонки за счет применения вакуума, сокращают время пребывания стиролсодержащих жидкостей в колоннах путем применения насадок, специальных конструкций кубов и т. д. Ректификация затрудняется также близостью температур кипения этилбензола (136 °C) и стирола (145 °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 бензол-толуольную 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. Эту смесь возвращают на ректификацию в колонну 9. Кубовую жидкость колонны 11 подвергают заключительной ректификации в вакуумной колонне 12. Дистиллятом является 99,8 %-й стирол, удовлетворяющий по качеству требованиям к этому мономеру. В кубе колонны остается тяжелый 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.

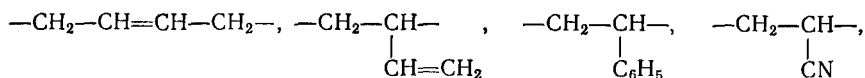
Разрабатывается метод окислительного дегидрирования этилбензола, когда смесь водяного пара, паров этилбензола и кислорода пропускают через окисные гетерогенные катализаторы при $\approx 600^\circ\text{C}$. Это позволяет устранить обратимость и эндотермичность реакции, повысить степень конверсии этилбензола при сохранении хорошей селективности и снизить энергетические затраты. Способ аналогичен рассматриваемому ниже методу окислительного дегидрирования олефинов.

Дегидрирование парафинов и олефинов. Производство бутадиена и изопрена

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

Бутадиен-1,3 (дивинил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ представляет собой при обычных условиях бесцветный газ, конденсирующийся в жидкость при $-4,3^\circ\text{C}$ (атмосферное давление). С воздухом дает взрывоопасные смеси в пределах концентраций 2,0—11,5 % (об.) и обладает некоторой токсичностью, раздражая слизистые оболочки и оказывая наркотическое действие.

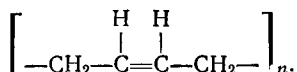
Он является основным мономером для синтетических каучуков. При радикально-цепной сополимеризации бутадиена-1,3 со стиролом, α -метилстиролом или акрилонитрилом образуются сополимеры, в макромолекулах которых беспорядочно чередуются звенья исходных веществ:



причем бутадиен-1,3 связывается в 1,4- или 1,2-положениях.

Особенно ценные свойства имеет стереорегулярный *цис*-бутадиеновый каучук, получаемый полимеризацией бутадиена в присутствии металлоорганических соединений и комплексных катализаторов Циглера ($\text{AlR}_3 \cdot \text{TiCl}_4$ и др.). В образующемся полимере бутадиен связывается преимущественно в 1,4-положении

с *цис*-расположением атомов водорода при двойной связи:

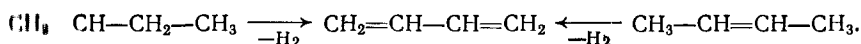


Большинство этих каучуков имеет общее назначение и широко используется для изготовления автомобильных покрышек и камер, обуви и различных резиновых технических изделий. Бутадиен-нитрильный каучук отличается высокой бензо- и маслостойкостью и применяется для выработки изделий специального назначения.

Проблема производства синтетического каучука и главного мономера для него — бутадиена-1,3 — уже давно привлекла внимание ученых и инженеров. Из разных методов получения бутадиена-1,3 промышленное значение имели способы, разработанные Н. Н. Остромысленским (из ацетальдегида), С. В. Лебедевым (из этанола) и Реппе (из ацетилена и формальдегида), но теперь практически интересны только три.

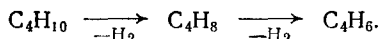
1. Выделение бутадиена-1,3 из C_4 -фракции продуктов пиролиза жидких фракций нефти. Этот способ описан в главе 1; он является самым экономичным и в перспективе способен удовлетворить до 40—50 % потребности в этом мономере.

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



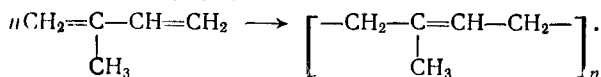
По экономичности этот способ занимает второе место.

3. Дегидрирование *n*-бутана, выделенного из попутных газов:

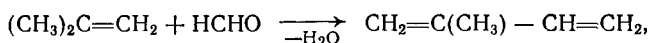


Изопрен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{—CH=CH}_2$ (2-метилбутадиен-1,3) представляет собой бесцветную жидкость, кипящую при 34 °С. С воздухом он образует взрывоопасные смеси в пределах концентраций 1,7—11,5 % (об.). Является, как известно, основной структурной единицей натурального каучука.

Для получения синтетического каучука изопрен более ценен, чем бутадиен, хотя вследствие большей трудности его производства начали вырабатывать синтетический каучук на основе бутадиена-1,3. Изопрен используется для получения бутилкаучука путем совместной полимеризации изобутена с небольшой добавкой изопрена. Главное применение изопрен нашел сравнительно недавно для производства полиизопренового каучука стереорегулярной структуры, получаемого полимеризацией изопрена в присутствии металлоорганических катализаторов аналогично *цис*-бутадиеновому каучуку:

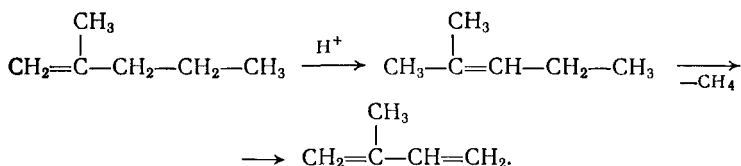


Для производства изопрена применяют те же три метода, как и в случае бутадиена-1,3 (выделение из продуктов пиролиза, дегидрирование изопентеновой фракции и дегидрирование изопентана), однако из-за сложности состава и значительных трудностей в разделении исходных или получаемых фракций до сих пор сохраняют значение синтетические способы получения изопрена. Важнейшим из них является синтез из изобутена и формальдегида

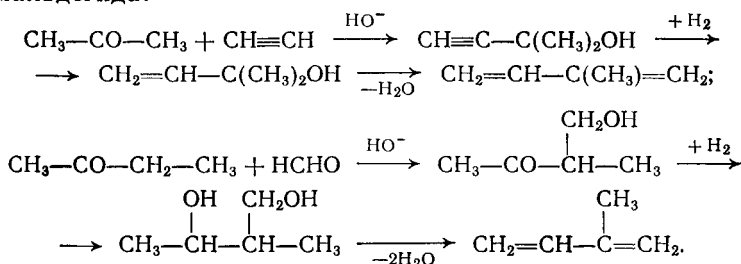


подробно рассмотренный в главе 9.

Перспективен синтез через димер пропилена, получаемый при помощи алкилалюминия. В присутствии кислотных катализаторов этот димер (2-метилпентен-1) изомеризуется в 2-метилпентен-2, способный к отщеплению CH_4 при пиролизе:



Менее интересны два других способа — из ацетона и ацетилена по реакции Фаворского, а также из метилэтилкетона и формальдегида:



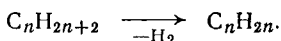
Кроме бутадиена-1,3 и изопрена, методом дегидрирования частично получают изобутен и высшие олефины. Свойства изобутена и основной способ его производства путем выделения из газов крекинга и пиролиза описаны в главе 1. Изобутен получают также дегидрированием изобутана.



Изобутен применяют для получения полиизобутена (вистанекс, оппанол). Он используется как добавка к смазочным маслам, для пропитки тканей и в качестве электроизоляционного материала. Полимеризацией изобутена с добавкой 2 % изопрена получают бутылкаучук, отличающийся низкой газопроницаемостью и высокой химической стойкостью.

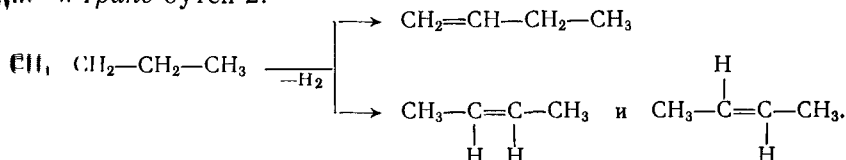
Высшие n-олефины имеют большое значение для производства ПАВ. При этом вместо α -олефинов в ряде случаев можно

использовать более дешевые *n*-олефины с различным положением двойной связи, поскольку при дальнейшем синтезе в результате изомеризации происходит изменение положения двойной связи (получение алкилсульфатов, алкиларенсульфонатов и др.). *n*-Олефины $C_{12} - C_{18}$ можно получать дегидрированием соответствующих *n*-парафинов:

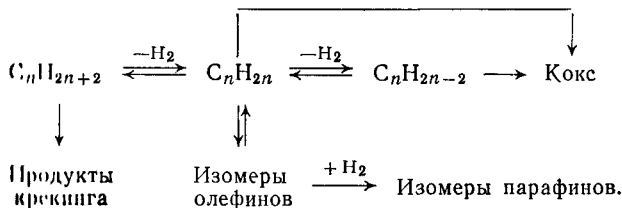


Дегидрирование парафинов в моноолефины. Дегидрированием парафинов получают изобутен и высшие олефины. При производстве бутадиена-1,3 и изопрена эта реакция является первой стадией двухстадийного процесса дегидрирования. Дегидрирование парафинов в моноолефины в термодинамическом отношении более благоприятно, чем дегидрирование алкилароматических углеводородов и олефинов. Поэтому при допустимой температуре ($\approx 600^\circ C$) не требуется снижать парциальное давление, и процесс ведут без разбавителей при давлении, лишь немного превышающем атмосферное.

При дегидрировании парафинов C_4 и C_5 образуется смесь изомерных олефинов, например из бутана получают бутен-1, цис и транс-бутен-2:



Кроме того, получают соответствующие диены, но в небольшом количестве, так как условия реакции термодинамически неблагоприятны для их образования. Побочно протекают крекинг, изомеризация и коксообразование. В отношении реакций цепления парафины более реакционно-способны, чем олефины, поэтому низших углеводородов (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 и др.) образуется больше. Считается, что изомеризация в основном происходит с олефинами, причем изомерные олефины (изобутен и пентен) частично гидрируются. В продуктах реакции находят поэтому и изомерные парафины (изобутан и *n*-пентан), образуется значительное количество кокса за счет реакций цепления олефинов и диенов и разложения углеводородов на углерод и водород. Схема превращений в этом процессе такова:



Катализаторы дегидрирования парафинов должны быть активными в отношении основной реакции, но по возможности не ускорять процессы крекинга, изомеризации и закоксовывания. Лучшими являются оксидные алюмохромовые катализаторы на основе Al_2O_3 , содержащие 10—40 % Cr_2O_3 и 2—10 % оксидов щелочных металлов (Na_2O , K_2O , BeO); последние служат для нейтрализации кислотных центров Al_2O_3 , вызывающих крекинг и изомеризацию. Эти катализаторы очень чувствительны к влаге, поэтому исходные фракции C_4 и C_5 не должны содержать более 1 мг водяных паров в 1 м³.

Алюмохромовые катализаторы активны к дегидрированию *n*-бутана и изопентана при 500—650 °С, однако повышение температуры ведет к усиленному развитию побочных реакций, имеющих более высокую энергию активации. Оптимальной считают температуру 560—590 °С при дегидрировании *n*-бутана и 530—560 °С при дегидрировании более реакционно-способного изопентана. Селективность падает при повышении степени конверсии исходного парафина (главным образом из-за замедления дегидрирования при приближении к равновесию), поэтому ее ограничивают величиной 40—45 %. В указанных условиях селективность процесса по *n*-бутену составляет ≈ 75 % (плюс 6—7 % по бутадиену-1,3), а по изопентену ≈ 70 % (плюс 4—5 % по изопрену). В указанных условиях алюмохромовые катализаторы все же довольно быстро закоксовываются, и требуется периодически выжигать с них кокс при 600—650 °С воздухом.

Ввиду высокой эндотермичности процесса и работы в отсутствие разбавителя-теплоносителя вначале применяли трубчатые реакторы, обогреваемые топочными газами, чередуя периоды дегидрирования парафинов и регенерации катализатора. Затем стали широко использовать системы с псевдоожиженным микросферическим катализатором. В них скомбинированы регенеративный принцип использования тепла и непрерывная регенерация катализатора, аналогичная рассмотренной для каталитического крекинга (глава 1). Катализатор выходит из реактора дезактивированным и поступает в регенератор, где воздухом выжигают кокс. За счет экзотермичности последней реакции катализатор разогревается и снова поступает в реактор, где выполняет дополнительную роль теплоносителя, компенсирующего затраты тепла на эндотермическую реакцию дегидрирования. В реакторах с псевдоожиженным катализатором происходит значительное перемешивание реакционной смеси, а это снижает производительность и селективность. Поэтому реактор и регенератор снабжают горизонтальными тарелками провального типа, что значительно улучшает показатели процесса.

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 про-

дуктов реакции; 3) разделение этой фракции с получением бутенов (или изопентенов). Технологическая схема дегидрирования бутана в бутен изображена на рис. 140 (она существенно не отличается от схемы дегидрирования изобутана и изопентана).

Свежий и рециркулирующий *n*-бутан в жидком виде поступают в осушитель 1, заполненный адсорбентом (Al_2O_3 , цеолиты), а затем в испаритель 2. Образовавшиеся пары подогреваются в трубчатой печи 3, имеющей конвективную и радиантную секции, до 540—550°C и поступают под распределительную решетку реактора 4 на дегидрирование. В нем имеется несколько провальных тарелок, которые делят реакционный объем на секции, препятствуя смешению и струйному потоку газов. Регенерированный катализатор подают на верхнюю распределительную решетку, и, следовательно, псевдоожиженный слой катализатора и реакционные газы движутся противотоком друг к другу, что создает наиболее благоприятный режим процесса (более горячий катализатор контактирует с частично прореагировавшей смесью и, наоборот, чем достигается выравнивание скоростей реакции по всему объему). В верхней части реактора имеется «закалочный» змеевик, где реакционные газы охлаждаются *n*-бутаном, идущим на дегидрирование. Благодаря этому температура газов быстро снижается до 450—500°C и предотвращается их дальнейшее разложение. В циклонах, установленных 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. Им дополнительно охлаждают в скруббере 10 циркулирующей через холодильник 11 водой, которая улавливает канцерогенную пыль, прошедшую через циклоны.

Воксованный катализатор с низа реактора 4 стекает по наклонной трубе (десорбер), в которой его отдувают от углепродуктов азотом. Затем катализатор подхватывается потоком чистого транспортирующего газа (воздух + газы сгорания топлива) и при помощи этого пневмотранспорта поступает на верх испарителя 5. Последний также имеет распределительную и только провальную решетку, которые делят его объем на секции.

Регенерация осуществляется с псевдоожиженным слоем катализатора при противотоке газа-окислителя, поступающего под нижнюю распределительную решетку регенератора. Поскольку необходимо избежать перегревов, ведущих к дезактивированию

катализатора, проводят регенерацию смесью воздуха с газами сгорания топлива, содержащей только 2—3 % (об.) кислорода. При этом оксид хрома все же частично окисляется в Cr_2O_3 , и при восстановлении последнего в реакторе образуется вода, вредно влияющая на свойства катализатора. Во избежание

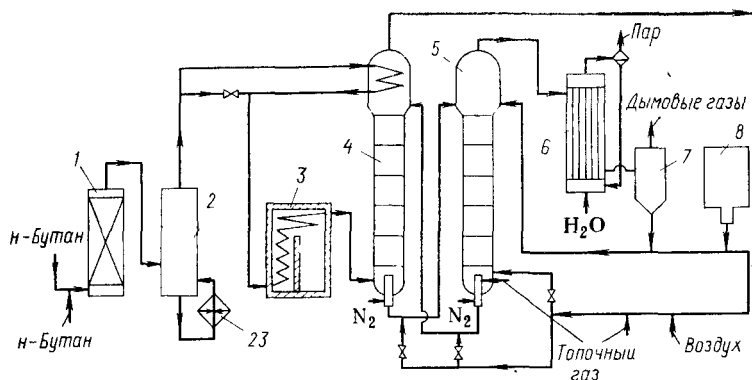


Рис. 140. Технологическая схема первой стадии дегидрирования парафинов: 1 — осушитель; 2 — испаритель; 3 — трубчатая печь; 4 — реактор; 5 — регенератор; 6, холодильники; 12 — компрессор; 14 — сепараторы; 16 — абсорбер; 17 — теплообменник; кипятильники

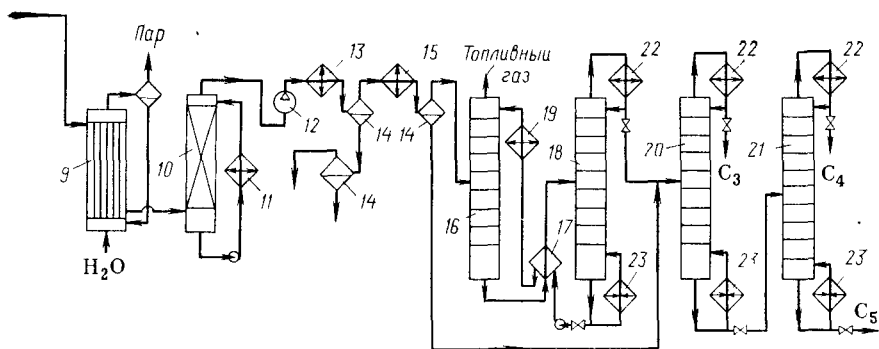
этого в десорбер регенератора подают топочный газ, восстанавливающий катализатор, и еще ниже — азот, отдувающий пары воды и газы сгорания. После этого регенерированный катализатор при 640—650 °С подхватывается транспортирующим газом и возвращается в реактор.

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 [его расход 0,5—1 % (масс.)] 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—70 °С и следующий примерный состав [в % (масс.)]:

| | | | |
|---|-------|---------------------------------------|-----|
| CH_4 и H_2 | 3 | $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ | 53 |
| C_2H_6 и C_2H_4 | 2 | Бутадиен-1,3 | 2—3 |
| C_3H_8 и C_3H_6 | 3 | C_5 и выше | 2 |
| изо- C_4H_{10} | 2 | CO | 1 |
| $n\text{-C}_4\text{H}_8$ | 31—32 | | |

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, CO и низших углеводородов, поступает в абсорбер 16, орошаемый фракцией C_5 , которая улавливает захваченные газом пары C_4 и частично C_3 . Кубовая жидкость этого абсорбера через теплообменник 17 направляется в отпарную колонну 18, в кубе которой собирается фракция C_5 , направляемая через теплообменник 17 и холодильник 19 на орошение абсорбера 16.



9 — котлы-утилизаторы; 7 — электрофильтр; 8 — бункер, 10 — скруббер; 11, 13, 15, 19 — отпарная колонна; 20, 21 — ректификационные колонны; 22 — дефлегматоры, 23 —

Легкий 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_3 , а во второй бутан-бutenовую фракцию от высших углеводородов.

Заключительную стадию разделения C_4 - или C_5 -фракций нельзя осуществить простой ректификацией из-за близости температур кипения компонентов смеси. Для этого используют метод экстрактивной дистилляции с водным ацетоном, фурфуролом, ацетонитрилом, N-метилпирролидоном. Особенно эффективны два последних растворителя, в присутствии которых относительная летучесть парафинов значительно выше, чем олефинов и диенов, и парафины можно отделить в виде головного погона и вернуть их на дегидрирование. Затем от растворителя отгоняют бутены и перерабатывают их совместно с фракцией C_4 второй стадии дегидрирования. Принципы и схема экстрактивной дистилляции были рассмотрены в главе 1.

Изобутен получают из изобутана таким же образом. В этом случае ввиду более высокой способности к дегидрированию и более благоприятных термодинамических отношений температура реакции ниже и составляет 550—580 °C.

Дегидрирование высших n -парафинов в олефины C_{12} — C_{18} сильно отличается по своей технологии от рассмотренного выше процесса. Алюмохромовые катализаторы оказались здесь непригодными, и для проведения процесса были разработаны платиновые катализаторы с добавками металлов и щелочей, нанесенных на Al_2O_3 , цеолиты или силикагель. Другое отличие состоит в необходимости разбавления смеси водородом, который преобразует 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. Поэтому практическая степень конверсии

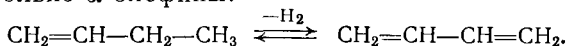
достигает лишь 11—14 % при селективности 89—93 % (побочно образуются диолефины, ароматические углеводороды, продукты крекинга и изомеризации).

Дегидрирование проводят в реакторе со стационарным сплошным слоем катализатора в адиабатических условиях при 460—500 °С. После отделения водорода и продуктов крекинга катализат перерабатывают двумя способами: 1) направляют на алкилирование бензола с последующим производством сульфонила и возвращением непревращенного парафина на дегидрирование; 2) разделяют его на *n*-парафины и *n*-олефины с помощью молекулярных сит, используя *n*-олефины для других синтезов.

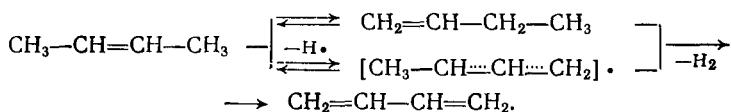
Получение высших *n*-олефинов с разным положением двойных связей методом дегидрирования оказалось экономически более выгодным, чем термическим крекингом парафинов, поэтому данный процесс интенсивно внедряется в производство.

Дегидрирование олефинов в термодинамическом отношении столь же неблагоприятно, как и дегидрирование алкилароматических углеводородов. Поэтому и здесь для повышения равновесной степени конверсии при допустимой температуре ($\approx 600^\circ\text{C}$) приходится разбавлять реагирующую смесь водяным паром.

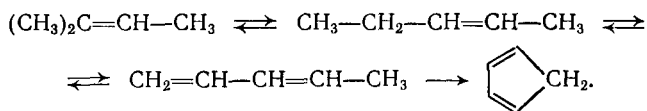
n-Бутены или изопентены, поступающие на дегидрирование, независимо от их происхождения (из продуктов пиролиза, крекинга или дегидрирования соответствующих парафинов) представляют собой смесь изомеров, причем непосредственно дегидрируются только α -олефины:



Для β -изомеров необходима предварительная изомеризация с перемещением двойной связи и образованием поверхностного радикала с делокализованными электронами:



Кроме этих целевых реакций при дегидрировании протекают побочные процессы крекинга, скелетной изомеризации и коксообразования. В результате крекинга из олефинов получают метан и углеводороды C_2 и C_3 . Изомеризация *n*-бутена ведет к образованию изобутена, но эта реакция особенно нежелательна для изопентенов, когда получившиеся *n*-пентены могут дальше дегидрироваться в пентадиен-1,3 (пиперилен), а последний способен замыкать цикл с образованием циклопентадиена:

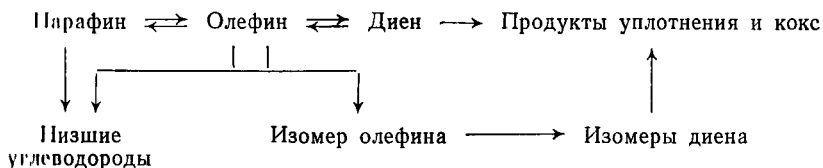


Оригинальная роль последних реакций состоит не столько в снижении селективности, сколько в получении примесей, затрудняющих очистку и выделение целевых веществ.

При дегидрировании олефинов образуются продукты уплотнения и кокс. Считается, что главным их источником являются диены, которые склонны к реакциям конденсации с образованием циклических систем (диеновый синтез с последующей дегидроконденсацией ароматических соединений).

Наконец, при дегидрировании олефинов за счет образующегося водорода 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.

Таким образом, схема превращений при дегидрировании алкинов такова:



Итак, имеются параллельные и последовательные пути образования побочных веществ, причем, как и при дегидрировании алкилароматических углеводородов, селективность растет при снижении двух факторов — температуры (из-за более высокой энергии активации побочных реакций) и степени конверсии; выбор этих величин обусловлен экономическими соображениями.

В соответствии с изложенным, катализаторы дегидрирования олефинов должны ускорять преимущественно дегидрирование и изомеризацию с перемещением двойной связи, но должны быть мало активными в отношении крекинга, скелетной изомеризации и коксообразования. В настоящее время лучшими являются кальцийникельфосфатные катализаторы, имеющие в СССР наименование ИМ-2204. Их состав соответствует формуле $\text{Ca}_6\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$, они содержат промотирующую добавку ($\approx 2\% \text{Cr}_2\text{O}_3$), выпускаются в формованном виде для работы в стационарном слое. Характерная 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 объемном отношении 20:1, при объемной скорости по изобразному углеводороду 150—200 ч⁻¹ и общем давлении, только немного превышающем атмосферное (чтобы преодолеть гидравлическое сопротивление слоя катализатора и последующей аппаратуры). Оптимальная температура при дегидрировании *n*-бутенов 600—650 °С; степень конверсии при этом 40—45 %,

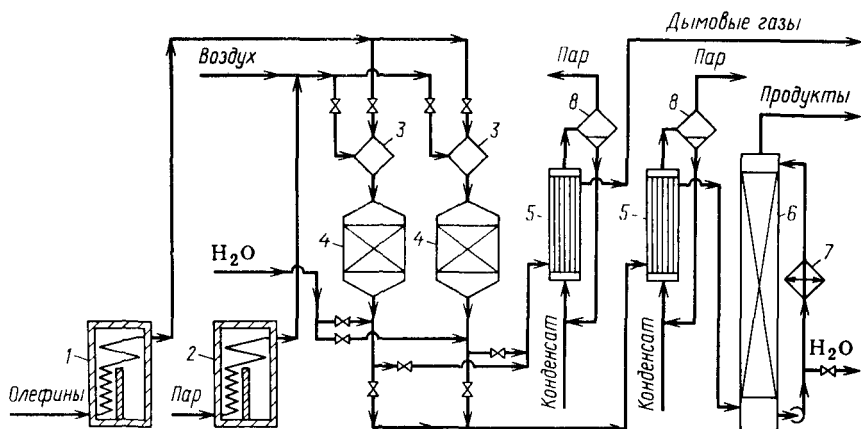


Рис. 141. Технологическая схема дегидрирования олефинов:

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

а селективность по бутадиену-1,3 85 %. Для изопентена, более реакционно-способного и более склонного к побочным реакциям, температура дегидрирования снижается до 550—600 °С; тогда степень конверсии достигает 40 %, а селективность 82—84 %.

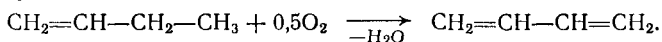
Для проведения процесса используют реакторы со стационарным слоем катализатора, не имеющие поверхностей теплообмена и работающие в адиабатическом режиме (как при дегидрировании алкилароматических углеводородов). При этом пар играет роль теплоносителя, не позволяющего смеси чрезмерно охладиться (перепад температур между входом и выходом из катализаторного слоя составляет 30—40 °С).

Схема процесса дегидрирования олефинов изображена на рис. 141. Олефиновую фракцию и водяной пар, перегретые в трубчатых печах 1 и 2 соответственно до 500 и 700 °С, смешивают, устанавливая на входе в реактор нужную температуру. Ввиду быстрой смены периодов дегидрирования и регенерации катализатора реакторы 4 работают попеременно: в одном идет 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 с помощью управляющей ЭВМ). 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_4 или C_5 выделяют соответственно бутадиен или изопрен способами, описанными в главе 1. Непревращенные олефины возвращают на дегидрирование.

Кроме кальцийникельфосфатных контактов (например, ИМ 2204) применяют железооксидные катализаторы (например, К 16), содержащие 25—90 % Fe_2O_3 , 2—50 % Cr_2O_3 , до 15 % K_2CO_3 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 объемном отношении 10:1, степень конверсии достигает 17—20 % при селективности 80—85 %.

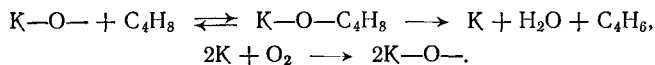
Окислительное дегидрирование олефинов. Рассмотренный процесс дегидрирования олефинов имеет существенные недостатки: цикличность работы катализатора и реакционного узла, сравнительно низкие степень конверсии и селективность, большой расход энергии. Это стимулировало поиски более эффективных методов получения диенов из олефинов.

Наиболее 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, а процесс из адиабатического превращается в экзотермический, что делает его более удобным для практической реализации. Кроме того, как и в других реакциях окисления, устраняется очень нежелательное явление коксообразования, и катализатор может длительное время служить без регенерации.

Катализаторами окислительного дегидрирования олефинов оказались оксидные композиции: $\text{V} + \text{Mo}$, $\text{V} + \text{Mo} + \text{P}$, $\text{V} + \text{W}$, $\text{Fe} + \text{Sb}$ и др. Все они активны при 400—600 °С и работают по уже встречавшемуся окислительно-восстановительному механизму (глава 4) с участием кислорода кристаллической решетки:



В одном из вариантов процесса, чтобы не подвергать олефин 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, уже внедренной в промышленность, дегидрирование и окисление совмещены в одном аппарате со стационарным слоем катализатора. Во всех случаях требуется разбавлять олефин водяным паром в объемном отношении от 1:5 до 10:1, причем достигается степень конверсии 70—80 % при селективности по бутадиену-1,3 90—95 % и изопрену ≈ 85 %.

Схема окислительного дегидрирования *n*-бутена изображена на рис. 142. Пар и воздух смешивают и перегревают в

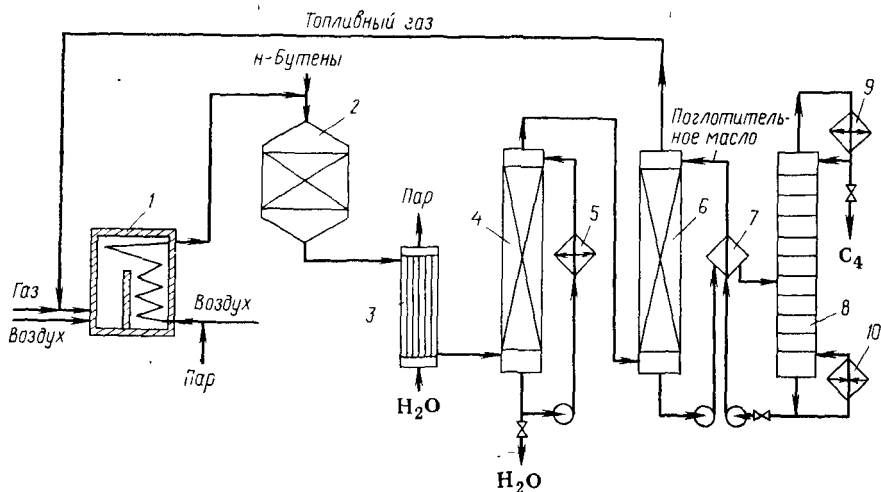


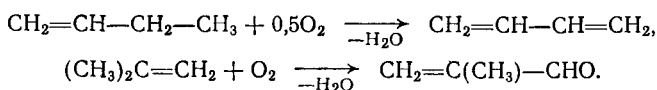
Рис. 142. Технологическая схема окислительного дегидрирования *н*-бутена в бутадиен-1,3:

1 — трубчатая печь; 2 — реактор; 3 — котел-утилизатор; 4 — скруббер; 5, 7 — холодильники; 6 — абсорбер; 8 — отпарная колонна; 9 — дефлегматор; 10 — кипятильник

трубчатой печи 1 до 500 °С. Непосредственно перед реактором 2 в эту смесь вводят бутеновую фракцию. Процесс осуществляют на стационарном катализаторе в адиабатических условиях при 400—500 °С и $\approx 0,6$ МПа. Тепло горячих реакционных газов используют в котле-утилизаторе 3 для получения пара (преимущество работы при повышенном давлении — для получения пара можно использовать тепло, выделяющееся при конденсации пара — разбавителя реакционных газов, в отличие от работы при атмосферном давлении при дегидрировании этилбензола и *н*-бутенов). Затем газ охлаждают водой в скруббере 4 с холодильником 5 и промывают минеральным маслом в абсорбере 6. Там поглощаются углеводороды C_4 , а продукты крекинга, азот и остатки кислорода выводят с верха абсорбера и используют в качестве топливного газа в трубчатой печи 1. Насыщенное масло из абсорбера 6 направляют в отпарную колонну 8, где регенерируется поглотительное масло, возвращаемое после охлаждения на абсорбцию. Фракция C_4 с верха отпарной колонны 8 содержит $\approx 70\%$ бутадиена-1,3. Из нее уже известными методами выделяют чистый бутадиен-1,3, а непревращенные *н*-бутены возвращают на окислительное дегидрирование.

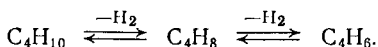
Другой метод состоит в окислении и окислительном дегидрировании смеси *н*-бутенов с изобутином, не требующем довольно дорогостоящего разделения этих веществ. На тех же катализаторах при добавлении воздуха и разбавлении водяным паром дегидрируют *н*-бутены в бутадиен-1,3 (селективность 90 %),

а изобутен окисляют в метакролеин (селективность 80—90 %):



Та же самая смесь бутенов в условиях окислительного аммонолиза дает бутадиен-1,3 и метакрилонитрил.

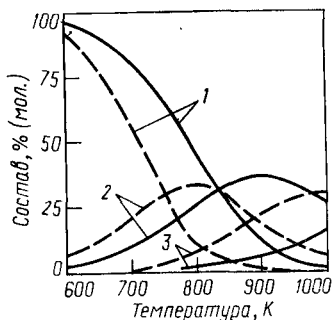
Одностадийное дегидрирование парафинов в диены. Описанный выше двухстадийный метод получения бутадиена-1,3, отличающийся сравнительно высоким выходом (до 65 %), имеет ряд недостатков: необходимость разделения газовых смесей после каждой стадии, повышенные энергетические и капитальные затраты. По этой причине проводились интенсивные работы по созданию одностадийного процесса превращения *n*-бутана и изопентана в бутадиен-1,3 и изопрен, которые завершились внедрением процесса в промышленность. При одностадийном процессе протекают две обратимые последовательные стадии дегидрирования:



Равновесный состав этой системы зависит от температуры и давления. Как видно из рис. 143, при повышении температуры равновесная концентрация *n*-бутана резко падает, содержание *n* бутенов проходит через максимум, а количество бутадиена-1,3 растет, но не столь значительно, ввиду одновременного образования водорода на обеих стадиях. Эти данные показывают, что для одностадийного процесса следует выбирать более высокую температуру, чем на первой стадии дегидрирования парафинов, и пониженное парциальное давление реагентов. Кроме того, требуется катализатор, который соответствующим образом ускорил бы обе реакции дегидрирования (например, алюмохромовый). Поскольку при работе с этим катализатором нельзя использовать водяной пар в качестве разбавителя, был разработан процесс, идущий при пониженном давлении (0,015—0,02 МПа) и температуре 580—600 °С (средняя между оптимальными для первой и второй стадии дегидрирования парафинов). Из-за применения вакуума реакторы с движущимся катализатором оказались непригодными для одностадийного процесса. Сильное отложение кокса и необходимость чистой регенерации контакта обусловили использование регенеративной системы Гудри.

Рис. 143. Зависимость состава равновесной смеси при дегидрировании *n*-бутана и *n* бутен и бутадиен-1,3 от температуры:

1 — *n* бутан; 2 — *n*-бутен; 3 — бутадиен-1,3
 сплошные линии — при 0,1, пунктирные линии — при 0,01 МПа



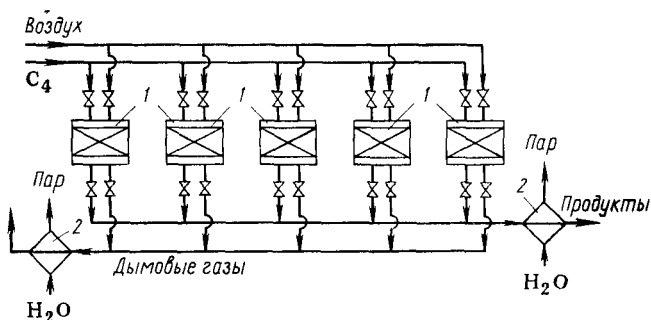


Рис 144. Реакционный узел для одностадийного дегидрирования парафинов в диены

1 — реакторы, 2 — котлы-утилизаторы

Реакционный узел при одностадийном процессе (рис. 144) 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 прокаленного глинозема, играющего роль аккумулятора тепла. Но и в этом случае стадии дегидрирования и регенерации длятся всего 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 создается непрерывный и постоянный поток исходных веществ и получаемых продуктов.

Степень конверсии исходного сырья составляет 20—30 % при селективности $\approx 55\%$. Контактный газ содержит $\approx 11\%$ (масс.) бутадиена-1,3 и 25—30 % (масс.) бутенов. Из-за проведения обеих стадий дегидрирования не в оптимальных для них условиях селективность меньше, чем при двухстадийном процессе, но это компенсируется снижением капиталовложений и энергетических затрат благодаря сокращению некоторых стадий производства.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ

В промышленности основного органического и нефтехимического синтеза широко используют процессы гидрирования углеводородов, кислород- и азотсодержащих соединений с целью

получения главным образом насыщенных углеводородов, кетон, карбоновых кислот, спиртов и аминов.

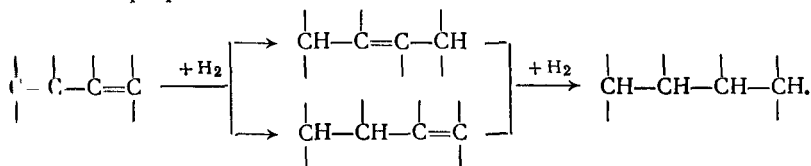
Гидрирование углеводородов

Гидрирование по C=C-связи. Гидрирование этилена в этан было впервые осуществлено в середине XIX в. М. Фарадеем, применившим в качестве катализатора платиновую чернь. Впоследствии для гидрирования олефинов использовали платину, окислительный никелевый катализатор (никель Ренея), никель на носителях, медь, смешанные оксидные катализаторы (медь-хромовый оксидный и цинкхромовый оксидный) и многие другие гетерогенные катализаторы. Наиболее типичны для промышленной практики металлический никель и никель, осажденный на оксиде алюминия, оксиде хрома или других носителях. В их присутствии высокая скорость реакции достигается при 100—200°C и давлении водорода 1—2 МПа. Если исходное сырье 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 C=C-связи протекает очень легко и почти с теоретическим выходом. При этом реакционная способность олефинов зависит от степени замещения атомов углерода, находящихся при двойной связи. Быстрее всех гидрируется этилен, а 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 1,1 и 1,2-положения, причем часто удается остановить реакцию на этой стадии. Более глубокое гидрирование приводит к образованию парафинов:

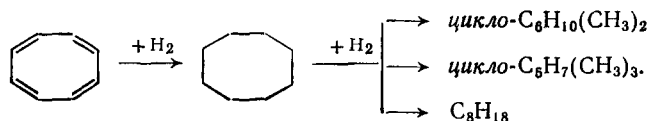


Аналогичным образом гидрируются полиеновые углеводороды, поглощающие два атома водорода на каждую двойную связь, вплоть до образования полностью гидрированных соединений. При соответствующей дозировке водорода и выборе селективного катализатора удается провести частичное гидрирование таких соединений.

В циклоолефинах двойная связь способна присоединять водород в присутствии тех же катализаторов гидрирования. На-

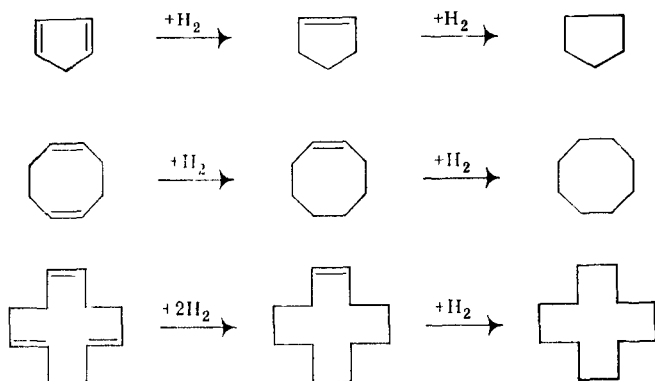
личие алкильных заместителей при двойной связи также уменьшает скорость реакции.

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 жестких условиях происходит раскрытие цикла при действии водорода, особенно у трех-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:



Эти побочные реакции ограничивают выбор температуры при гидрировании олефинов и особенно циклоолефинов, что необходимо иметь в виду при определении оптимальных условий.

Гидрирование углеводородов по $\text{C}=\text{C}$ -связи широко применяется при стабилизации крекинг-бензина, при селективной очистке жидких продуктов пиролиза от олефинов и т. д. В основном органическом синтезе этот тип реакций гидрирования используют для получения некоторых циклоолефинов (циклоалкенов) и циклопарафинов (циклоалканов). Циклопентен, циклооктен и циклододецен являются новыми ценными мономерами для синтетического каучука, а соответствующие циклопарафины применяются для получения дикарбоновых кислот, циклоалканонов и лактамов (глава 6). Для синтеза упомянутых циклоолефинов и циклопарафинов проводят гидрирование циклопентадиена (выделяемого из продуктов пиролиза), циклических димеров и тримеров бутадиена:



Гидрирование до циклопарафинов можно осуществить с гетерогенными катализаторами (Ni, Co на носителях), но в слу-

чае синтеза циклооктана и циклододекана лучшие результаты получены с гомогенными катализаторами. Последние особенно пригодны для селективного гидрирования полиолефинов в моноолефины — циклопентен, циклооктен и циклододецен. Из этих катализаторов наиболее распространен гидрокарбонил родия с трибутилфосфиновым лигандом $\text{HRh}(\text{CO})_3 \cdot \text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$. В его присутствии при 140°C и $\approx 2,5$ МПа достигается степень превращения циклододекатриена, близка к 100 %, и селективность по моноолефину свыше 95 %.

Гидрирование по $\text{C}\equiv\text{C}$ -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 большем времени контакта гидрирование идет до образования парафина: $\text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow{+\text{H}_2} \text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{H}_2} \text{CH}_3-\text{CH}_3$. 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 четко, чем в случае ацетилена.

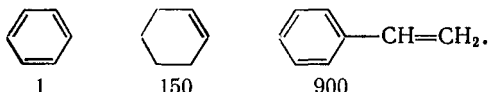
При катализе никелем и особенно медью и при недостатке водорода из ацетилена получаются другие продукты, представляющие собой смеси его частично гидрированных полимеров. На медном контакте образуется твердое полимерное вещество — *купрен*. Он применяется в качестве наполнителя при изготовлении различных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

В Германии, не имевшей нефтяных месторождений, селективное гидрирование ацетилена использовали для промышленного получения этилена. Реакцию проводили при $180\text{—}320^\circ\text{C}$ и 1,5—2-кратном избытке водорода с палладиевым катализатором на силикагеле. Аналогичный процесс применяют и сейчас для селективной очистки этилена от примеси ацетилена (последний всегда образуется при пиролизе углеводородных газов, при котором выделяется также водород). Гидроочистка от ацетилена достигается пропусканием газа через контактный аппарат с катализатором, в качестве которого рекомендованы палладий и никель на носителях, молибдаты кобальта и никеля.

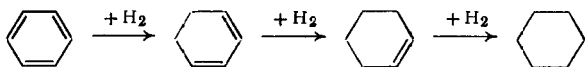
Гидрирование ароматических углеводородов. Катализаторами гидрирования ароматических систем могут служить все металлы VIII группы, но в промышленности применяют главным образом никель на носителях, особенно на Cr_2O_3 . С таким контактом достаточная скорость процесса достигается при $120\text{—}200^\circ\text{C}$. 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, так как термодинамические отношения в этом случае менее благоприятны для гидрирования. Ароматические углеводороды нужно предварительно очищать от соединений серы, являющихся контактными ядами.

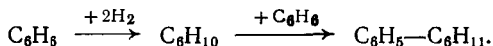
Сравнительная стабильность ароматической системы обуславливает ее меньшую реакционную способность при гидрировании по сравнению с олефинами. Так, относительные скорости гидрирования бензола, циклоолефина и двойных связей в боковой цепи арилолефина таковы (в условных единицах):



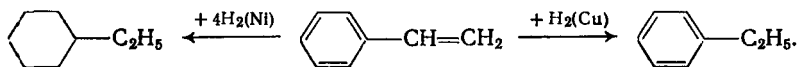
По этой причине несмотря на последовательно-параллельный тип реакции со ступенчатым насыщением связей



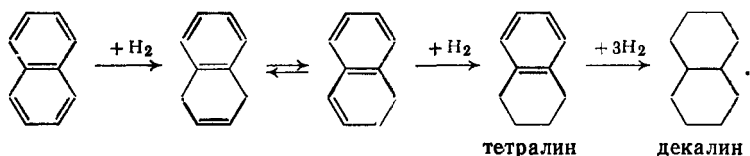
в реакционной массе не обнаруживаются циклические олефины. Однако в специальных условиях из бензола можно получить циклогексен (на гомогенных катализаторах) или циклогексилбензол (на гетерогенных бифункциональных катализаторах):



Гомологи бензола гидрируются с меньшей скоростью, чем сам бензол, что является еще одним проявлением дезактивирующего влияния заместителей при гидрируемых связях. 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:

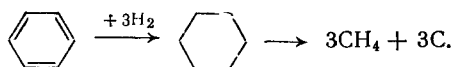


Ароматические углеводороды с конденсированными ядрами обычно гидрируются ступенчато, с постепенным насыщением связей и колец. Так, гидрирование нафталина идет через следующие стадии (с промежуточной изомеризацией α, α' -дигидронафталина в более стабильный α, β -изомер):



Условия гидрирования ароматических углеводородов во многом определяются побочными реакциями гидрогенолиза с рас-

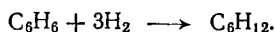
щеплением боковых цепей и циклов. Так, из бензола на никелевом катализаторе при 290°C образуются метан (до 71 %) и свободный углерод:



Еще легче расщепляются боковые цепи, особенно более длинные. Например, из *n*-пропилбензола при гидрировании можно получить не только пропилциклогексан, но также этил- и метилзамещенные, циклогексан и низшие парафины. Эти побочные реакции определяют верхний предел температуры при гидрировании ароматических углеводородов.

В промышленности процессы гидрирования ароматических углеводородов применяют для синтеза ряда важных продуктов, в особенности циклогексана.

Циклогексан C_6H_{12} (жидкость; т. кип. 80,7°C) содержится в небольшом количестве в бензиновых фракциях нефтей. Главным методом его получения в промышленности является гидрирование бензола:



Если в бензоле нет примеси тиофена, можно проводить гидрирование с никелевым катализатором на носителе при 140—200°C и 1—1,5 МПа. В присутствии примесей серосодержащих соединений пригоден катализатор из оксидов или сульфидов никеля и вольфрама, но для осуществления процесса требуются более высокие температура (320—360°C) и давление (≈ 30 МПа).

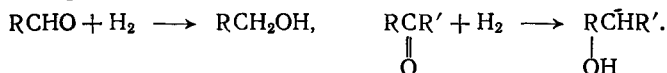
В последнее время циклогексан приобрел важное значение для производства циклогексанола, капролактама и адипиновой кислоты (глава 6).

Тетралин и декалин, получаемые гидрированием нафталина на никелевом катализаторе соответственно в газовой и жидкой фазах, являются ценными растворителями.

Гидрирование кислородсодержащих соединений

Спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты могут содержать ненасыщенные углерод-углеродные связи или ароматические системы, способные к гидрированию. В одних случаях необходимо селективно гидрировать только их, а в других, наоборот, требуется восстановить лишь кислородсодержащие группы. В связи с этим важно выявить условия, способствующие каждому из упомянутых процессов.

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

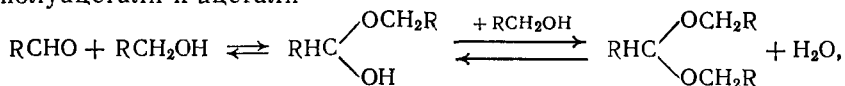


Наиболее употребительные катализаторы этих процессов — никель на носителях, медь и медьхромоксидные контакты. Если

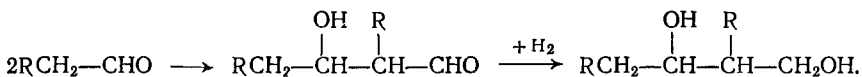
исходные вещества содержат серосодержащие соединения, можно использовать смешанные катализаторы из оксидов или сульфидов никеля, кобальта, вольфрама.

Альдегидная группа гидрируется значительно легче кетонной. Восстановление альдегидов часто можно провести в мягких условиях — при 50—150°C (на никелевых и медьхромоксидных 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 медьхромоксидными катализаторами и до 30 МПа с сульфидами металлов.

При гидрировании альдегидов образующиеся спирты дают полуацетали и ацетали

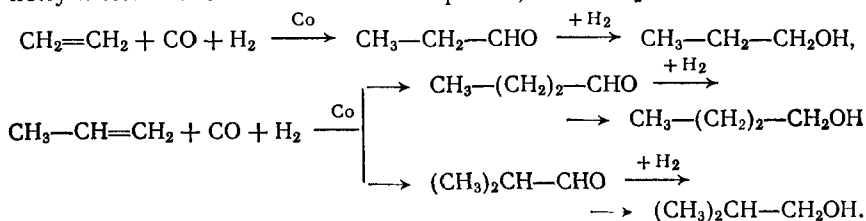


которые восстанавливаются в спирты с большим трудом, чем сами альдегиды. Поэтому при использовании малоактивных катализаторов или при низкой температуре ацетали могут оказаться побочными продуктами. В противном случае они также гидрируются и практически нацело превращаются в те же спирты. Другая побочная реакция, возможная при повышенных температурах гидрирования, состоит в альдольной конденсации и образовании гликолей:



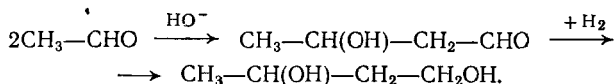
Ее подавляют, выбирая умеренную температуру и разбавляя альдегид, например, образующимся спиртом. Снижение концентрации альдегида резко уменьшает скорость альдольной конденсации, поскольку эта реакция имеет второй порядок по альдегиду.

Гидрирование насыщенных альдегидов имеет практическое значение для производства тех первичных спиртов, которые не могут быть получены более экономичными методами. Это относится главным образом к *n*-пропанолу, *n*- и изобутанолу и некоторым высшим первичным спиртам, когда гидрирование является завершающей стадией превращения в спирты альдегидов, получаемых оксосинтезом из олефинов, CO и H₂:

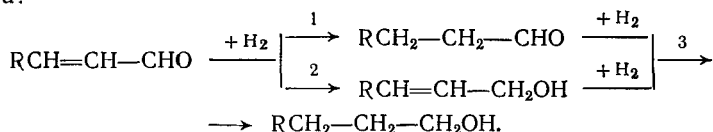


Иногда гидрирование проводят с тем же катализатором, который используется для оксосинтеза (кобальт), но в других схемах реакцию осуществляют с перечисленными выше контактами.

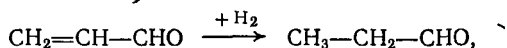
Гидрирование насыщенных гидроксиальдегидов и гидроксикетонов имеет значение при синтезе ряда гликолей из продуктов альдольной конденсации. Так, при получении бутандиола-1,3 β-гидроксимасляный альдегид (альдоль) восстанавливают в присутствии ранее перечисленных катализаторов:



При гидрировании ненасыщенных альдегидов и кетонов реакция может протекать в трех 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:



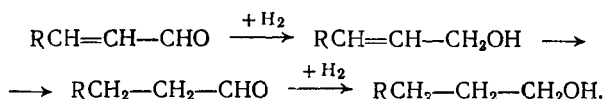
Селективное гидрирование двойной углерод-углеродной связи с сохранением карбонильной группы легко осуществить для кетонов, функциональная группа которых менее реакционно-способна, чем в альдегидах. Катализаторами могут служить платиновые, никелевые, медные и другие металлические, но не оксидные контакты. Условия процесса существенно не отличаются от применяемых при гидрировании олефинов, но при выборе условий следует учитывать возможное побочное восстановление кетонной группы. В случае ненасыщенных альдегидов гидрирование только этиленовой связи представляет собой более сложную задачу. Для этого необходимы возможно более мягкие условия и катализаторы, малоактивные в отношении гидрирования карбонильных групп. Сообщается, что с медным катализатором при ограниченном количестве водорода даже из акролеина получается пропионовый альдегид с выходом 70 %:



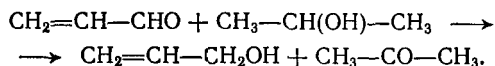
однако реакция сопровождается образованием насыщенных спиртов.

Восстановление ненасыщенных альдегидов и кетонов в спирты с сохранением С=С-связи происходит преимущественно на оксидных катализаторах, обладающих способностью к селективному восстановлению кислородсодержащих соединений. При этом нужно подбирать достаточно мягкие условия, чтобы избе-

жать побочных процессов перераспределения водорода с образованием насыщенных спиртов:

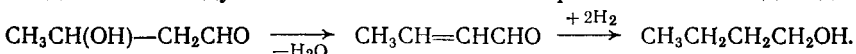


В связи с перечисленными затруднениями восстановление акролеина в аллиловый спирт при бесхлорном синтезе глицерина осуществляют не под действием водорода, а путем каталитического перераспределения водорода между акролеином и изопропанолом на $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$:

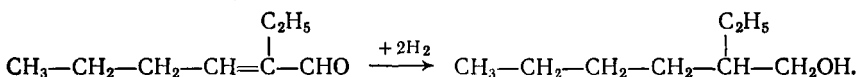


Гидрирование всех функциональных групп в насыщенных альдегидах или кетонах с получением ненасыщенных спиртов осуществить гораздо легче. Процесс можно вести как на металлических, так и на окисных катализаторах и при более жестких условиях, но таких, при которых не протекает превращение спиртов в углеводороды.

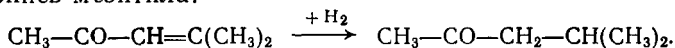
Гидрирование ненасыщенных альдегидов и кетонов применяется в промышленности как завершающий этап при получении некоторых высших спиртов и кетонов. Так, известный метод синтеза *n*-бутанола из ацетальдегида предусматривает дегидратацию альдоля с последующим восстановлением кротонового альдегида:



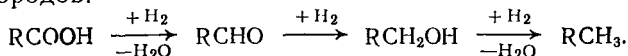
Аналогично этому из *n*-масляного альдегида получают 2-этилгексано-1-л, важный полупродукт в производстве пластификаторов — эфиров дикарбоновых кислот:



Изобутилметилкетон, являющийся превосходным растворителем и экстрагентом, получают подобным образом из ацетона через окись мезитила:



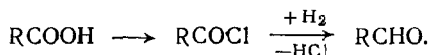
Гидрирование алифатических карбоновых кислот и сложных эфиров. Восстановление карбоксильной группы протекает последовательно через стадии образования альдегидов, спиртов и углеводов:



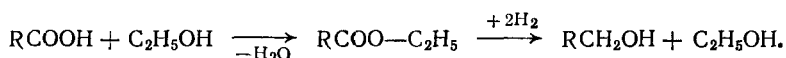
Процесс удается остановить только в стадии образования спиртов, дальнейшее гидрирование которых нежелательно.

Альдегиды восстанавливаются намного быстрее кислот, поэтому в конечных продуктах реакции альдегиды отсутствуют.

Получение альдегидов из кислот удается осуществить косвенным путем — через хлорангидриды кислот, восстанавливаемые водородом на платиновом или палладиевом катализаторе:

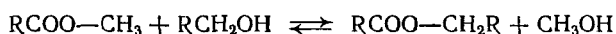


Продуктами восстановления карбоновых кислот являются первичные спирты. Однако кислоты реагируют с большим трудом, чем их сложные эфиры, поэтому для получения спиртов часто гидрируют эфиры. В результате образуются спирты с тем же числом атомов углерода, что в исходной кислоте, а спирт, служивший для синтеза сложного эфира, регенерируется:



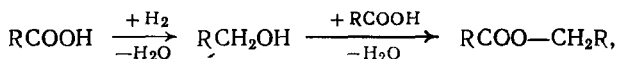
Металлические катализаторы гидрирования мало эффективны при восстановлении карбоксильной группы, и успех процесса во многом решила разработка активных контактов оксидного типа, обладающих селективной адсорбционной способностью к кислородсодержащим соединениям. Среди них наибольшее практическое значение получили медь- и цинкхромоксидные ($\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), и также медьцинкхромоксидные ($\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) катализаторы. Реакцию проводят при 250—350 °C и высоком давлении (25—35 МПа), необходимом для увеличения скорости и равновесной степени конверсии.

В процессе восстановления сложных эфиров происходит их алкоголиз образующимся спиртом:



и, если гидрирование не проведено до конца, вновь образовавшиеся сложные эфиры являются побочными продуктами. Обычно же побочными продуктами являются углеводороды, получившиеся за счет более глубокого восстановления.

При гидрировании самих карбоновых кислот образующиеся спирты также дают с ними сложные 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.

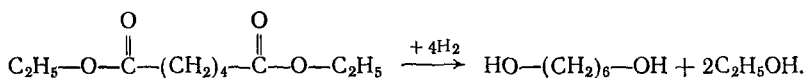
В случае гидрирования эфиров насыщенных одноосновных кислот получают соответствующие спирты с выходом 90—95 %. Этим путем получают в промышленности высшие первичные спирты с прямой углеродной цепью, например лаурило-

вый спирт — из эфира лауриновой кислоты или октадециловый спирт — из эфира стеариновой кислоты:



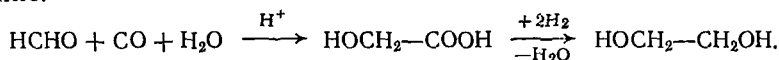
Большое практическое значение приобрело гидрирование синтетических жирных кислот, получаемых окислением парафина. Они также имеют прямую цепь углеродных атомов и дают при гидрировании спирты нормального строения. При этом из фракции кислот $\text{C}_{10} - \text{C}_{18}$ получается смесь первичных спиртов, которая, подобно лауриловому и гексадециловому спиртам, пригодна для производства высококачественных поверхностно-активных веществ типа алкилсульфатов, а также неионогенных моющих веществ на основе этиленоксида. При гидрировании фракции кислот $\text{C}_7 - \text{C}_9$ образуется смесь спиртов, с успехом применяемая для синтеза пластификаторов, вспомогательных веществ для текстильной промышленности, флотореагентов.

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

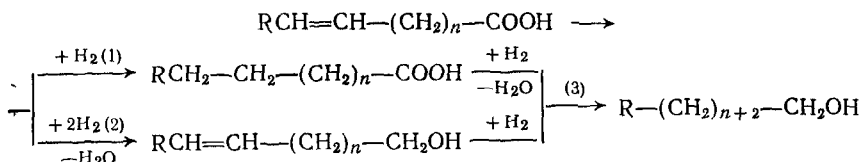


Гександиол-1,6 применяется для получения полиэфиров.

Гликолевая кислота при гидрировании превращается в этиленгликоль, и основанный на этом метод его синтеза из формальдегида, оксида углерода и воды получил промышленное значение:

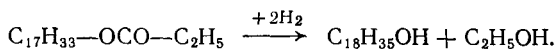


Ненасыщенные карбоновые кислоты и их эфиры можно гидрировать в трех направлениях: 1) по этиленовой связи с сохранением карбоксильной группы (получение насыщенных кислот); 2) по карбоксильной группе с сохранением двойной связи (получение ненасыщенных спиртов); 3) по обеим функциональным группам с образованием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



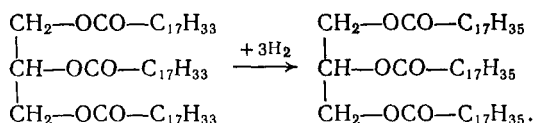
Восстановление карбоксильной группы с сохранением двойных связей осуществляют таким же образом, как для насыщенных кислот — гидрируют кислоты или их эфиры в присутствии

селективных контактов. Лучшим катализатором является цинк-хромоксидный $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Таким путем из этилолеата получают ненасыщенный олеиловый спирт:

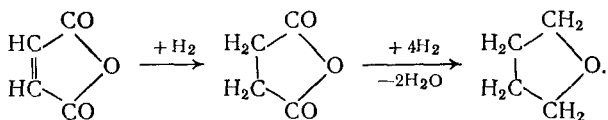


Значительно большее практическое значение имеет гидрирование ненасыщенных жирных кислот и их сложных эфиров по двойным связям с получением насыщенных кислот. Лучшим катализатором для этой цели является восстановленный никель, применяемый в мелкодиспергированном состоянии или на носителе и активный при $125-200^\circ\text{C}$. Сложные эфиры реагируют быстрее самих ненасыщенных кислот, причем скорость реакции падает с удлинением и разветвлением цепи. При этом двойная связь в кислотах менее реакционно-способна, 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 твердые 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 (олеиновой, элестеариновой, эруковой и др.) При их гидрировании на никелевом катализаторе двойные связи насыщаются и образуется твердый жир, имеющий небольшое подное число:



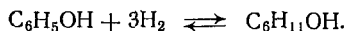
В последнее время все шире ведут гидрирование маленного ангидрида в γ -бутиролактон и тетрагидрофуран:



Реакцию осуществляют на Ni-катализаторе в газовой или жидкой фазе, причем можно широко варьировать относительный выход γ -бутиролактона и тетрагидрофурана. Первый применяют для синтеза пирролидинов, а второй — в качестве растворителя.

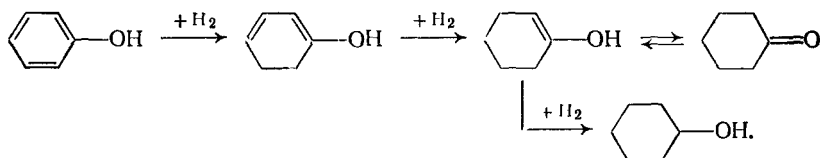
Гидрирование ароматических кислородсодержащих соединений. Гидрирование фенолов, ароматических альдегидов, кетонов и карбоновых кислот может протекать в двух основных направлениях: 1) с насыщением ароматической системы и получением производных циклогексана; 2) с восстановлением кислородной группы. Эти реакции имеют ряд особенностей по сравнению с гидрированием алифатических соединений.

Фенол при гидрировании на никелевом катализаторе (130—150°C и 0,5—2 МПа) дает *циклогексанол* $C_6H_{11}OH$ (жидкость; т. кип. 160°C):

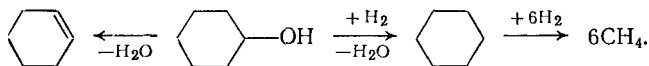


Это важный промежуточный продукт для синтеза циклогексана, адипиновой кислоты и капролактама. Ранее уже рассматривалось производство указанных веществ из бензола через циклогексан. Впервые оно было осуществлено из фенола, и этот путь до сих пор сохраняет значение. Циклогексанол используется также как растворитель полимеров, масел и жиров.

При получении циклогексанола из фенола одним из побочных продуктов является циклогексанон, выход которого повышается при росте температуры и снижении давления. Его образование можно объяснить реакцией равновесного дегидрирования циклогексанола, но более вероятно, что процесс идет ступенчато через енольную форму циклогексанола, которая изомеризуется в кетонную форму или гидрируется дальше в спирт:

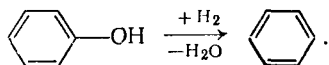


Другими побочными продуктами гидрирования фенола являются циклогексен (за счет дегидратации циклогексанола), циклогексан и метан:



Гомологи фенола и многоатомные фенолы способны к гидрированию ароматического ядра примерно в таких же условиях.

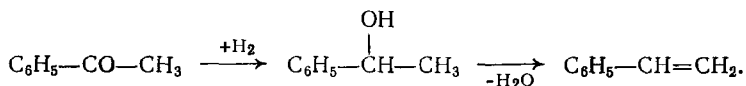
Кроме того, фенолы можно селективно гидрировать в углеводороды с сохранением системы ароматических связей:



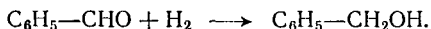
Последняя реакция протекает значительно труднее, чем гидрирование ароматических связей. Она имеет важное значение для обесфеноливания продуктов деструктивного гидрирования различных смол, образующихся при пиролитической переработке твердых топлив.

Ароматические спирты в отличие от алифатических довольно легко восстанавливаются в углеводороды. По этой причине восстановление алкиларилкетонов до соответствующих спиртов следует проводить в возможно более мягких условиях. Так, в одном из окислительных методов получения стирола из этилбензола гидрирование ацетофенона в α -фенилэтанол проводят в присут-

с гвии медьжелезохромоксидного катализатора:

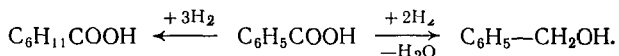


Гидрирование ароматических альдегидов можно ограничить образованием спирта, так как по способности к восстановлению альдегид и спирт различаются достаточно сильно:



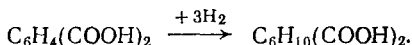
Гидрировать ароматические альдегиды, кетоны и спирты только по ароматическим связям с сохранением кислородных функциональных групп не удастся: приходится защищать гидроксн- или карбонильную группу, применяя производные этих веществ (сложные эфиры, ацетали).

Ароматические карбоновые кислоты можно гидрировать с восстановлением карбоксильной группы или 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 во многом подобно гидрированию соответствующих углеводородов (на никелевом катализаторе при 160—200 °С и под давлением водорода). Ароматическое ядро карбоновых кислот гидрируется значительно труднее, чем в бензоле или феноле.

Все три изомерные фталевые кислоты превращаются при гидрировании в соответствующие циклогександикарбоновые кислоты, представляющие интерес для получения полиэфиров:

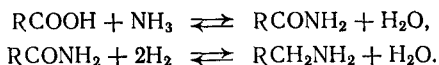


Гидрирование бензойной кислоты осуществляют в промышленности как одну из стадий синтеза капролактама из толуола (глава 9).

Гидрирование азотсодержащих соединений

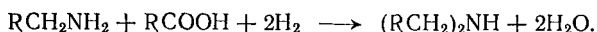
В промышленности основного органического и нефтехимического синтеза гидрирование азотсодержащих соединений (амиды кислот, нитрилы, нитросоединения и др.) проводится главным образом для получения аминов, широко применяемых в синтезе полиамидов, изоцианатов, карбаматов, полиуретанов и т. д.

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



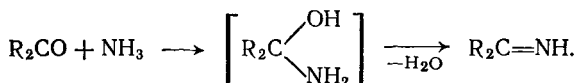
Первая из этих реакций, описанная в главе 3, протекает при повышенной температуре без катализаторов. Восстановление амидов в амины происходит в присутствии катализаторов гидрирующего типа — никеля (при 250°C и 1—2 МПа), сульфидов никеля, вольфрама и молибдена (при 300—330°C и ≈ 20 МПа) и др. На практике при осуществлении процесса 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 замещенный амид восстанавливается водородом во вторичный амин:

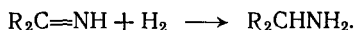


Если целевым продуктом является первичный амин, эту реакцию необходимо подавить, для чего нужен большой избыток аммиака — примерно 10-кратный по отношению к теоретически необходимому количеству. Избыточный аммиак регенерируется из реакционной смеси и циркулирует в системе, как при рассмотренном ранее процессе синтеза аминов из аммиака и спиртов.

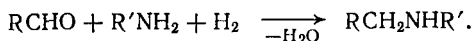
Гидроаммонолиз альдегидов и кетонов также основан на совмещении двух реакций — конденсации карбонильных соединений с аммиаком и гидрирования образовавшихся продуктов. Первая реакция дает альдимины (или кетимины):



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

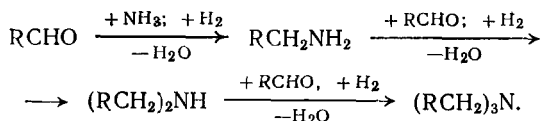


При совместном осуществлении обеих реакций из альдегидов образуются амины, в которых аминогруппа находится при первичном атоме углерода, а из кетонов получают амины с аминогруппой у вторичного атома углерода. Если вместо аммиака брать первичные или вторичные амины, то получают вторичные или третичные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



Очевидно, что при взаимодействии карбонильных соединений с аммиаком и водородом образовавшийся вначале первичный амин по мере накопления в реакционной массе начинает принимать все большее участие в процессе гидроаммонолиза по приведенным выше реакциям. В результате протекания последовательно-параллельных реакций образуется смесь первичных,

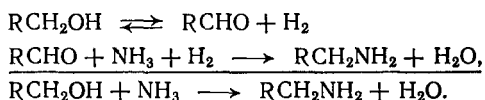
вторичных и третичных аминов:



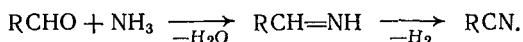
Состав получаемой смеси продуктов зависит от мольного соотношения аммиака и карбонильного соединения в исходной смеси. Для достижения хорошего выхода первичного амина нужно применять примерно 10-кратный избыток аммиака, циркулирующего в системе.

Для взаимодействия аммиака с карбонильными соединениями не требуются специальные катализаторы, поэтому реакцию гидроаммонолиза следует проводить только с катализаторами гидрирующего типа. Для этой цели предложены никель (80—150°C и 0,2—2 МПа) и смесь сульфидов никеля и вольфрама (300—320°C и ≈ 20 МПа).

Реакция гидроаммонолиза имеет значение для синтеза аминов из спиртов. Обычно ее проводят с катализаторами кислотного типа (Al₂O₃, алюмосиликаты и др.) как алкилирование по атому азота (глава 4). Для этой же цели пригодны дегидрирующие катализаторы (Ni, Cu, Co), в присутствии которых реакция протекает через промежуточную стадию дегидрирования спирта в альдегид (или кетон) с его последующим гидроаммонолизом в амин:



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

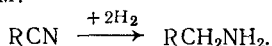


Поэтому процесс проводят со смесью паров спирта, аммиака и водорода. В зависимости от мольного соотношения спирта и аммиака получаются смеси разного состава, причем данный процесс более выгоден для образования первичного амина, чем алкилирование аммиака спиртами. Синтез аминов из спиртов и аммиака в присутствии водорода на катализаторах дегидрогидрирующего типа проводят в газовой фазе при 200—250°C и 1—2 МПа. Приведенные условия мягче, чем при алкилировании аммиака спиртами, причем процесс не сопровождается побочным образованием олефинов. В связи с этим он может быть более предпочтительным для синтеза аминов, особенно из vyšих и вторичных спиртов.

Гидрирование нитрилов. Гидрирование нитрилов является удобным путем синтеза аминов. Оно получило промышленное

значение для тех случаев, когда нитрил дешевле и доступнее, чем хлорпроизводные или спирты с тем же числом углеродных атомов.

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

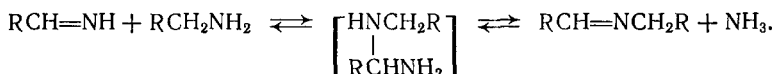


Реакция не является, однако, простой, поскольку побочно образуются вторичные и третичные амины, и первый из них может стать преобладающим продуктом. Замечено, что в присутствии избыточного аммиака получается в основном первичный амин с выходом 80—90 %.

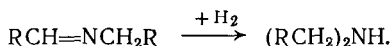
Образование побочных продуктов и влияние избытка аммиака объясняют промежуточным возникновением альдиминов:



Они способны взаимодействовать с находящимся в реакционной массе амином по следующей обратимой реакции (гипотетический диамин с аминогруппами при одном углеродном атоме должен немедленно разлагаться с выделением аммиака):

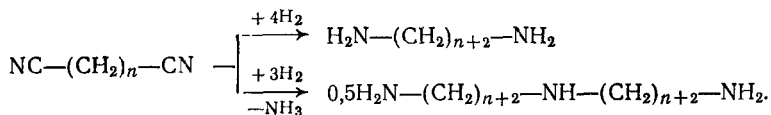


Образующийся N-замещенный альдимин дает при гидрировании вторичный амин:

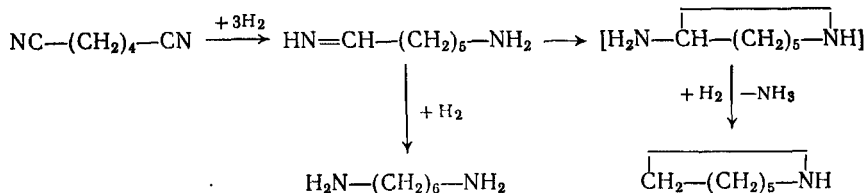


Таким же образом получается третичный амин. При избытке аммиака равновесие предыдущей реакции сдвигается влево, и образование вторичных аминов подавляется.

При гидрировании динитрилов побочным продуктом является линейный триамин с одной вторичной аминогруппой:



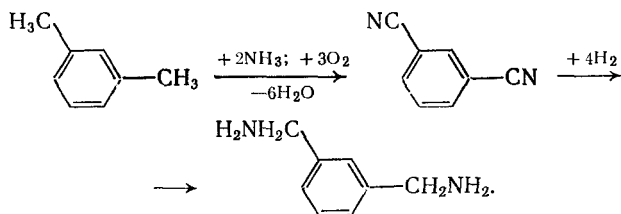
Кроме того, при достаточном числе атомов углерода между нитрильными группами может происходить замыкание цикла с образованием циклических аминов, например гексаметиленмина из адиподинитрила:



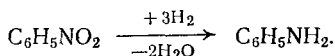
Из продуктов гидрирования нитрилов наибольшее практическое значение имеет *гексаметилендиамин* $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ (твердое вещество; т. пл. 42°C). Его получают гидрированием адиподинитрила и используют как одно из исходных веществ в производстве синтетического волокна анид (найлон), а также гексаметилендиизоцианата и полиуретанов.

Для гидрирования адиподинитрила пригодны кобальтмедный катализатор при 125°C и 20—30 МПа, кобальт на силикагеле и др. Хорошие результаты дает скелетный никелевый или кобальтовый катализатор при $80-100^\circ\text{C}$ и 5—8 МПа. Во всех случаях реакция протекает в жидкой фазе с применением избытка аммиака; выход гексаметилендиамина 80—90 %.

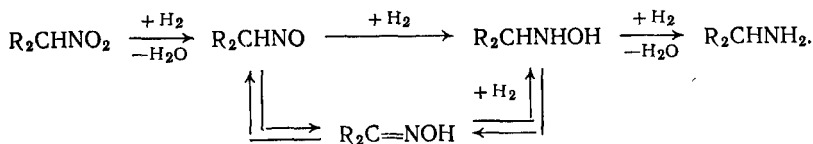
Для получения полиамидов приобретает значение *м-ксилилендиамин*, который при поликонденсации с адипиновой кислотой дает полимер, способный к образованию волокна типа пайлона. *м-Ксилилендиамин* синтезируют из *м-ксилола* путем его окислительного аммонолиза в динитрил с последующим гидрированием:



Гидрирование нитросоединений. Восстановление нитросоединений в амины, открытое Н. Н. Зининым в 1842 г., было первым процессом этого типа, осуществленным в промышленности для получения анилина:

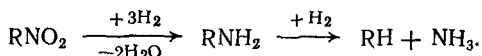


Для восстановления ароматических нитросоединений используют в промышленности различные агенты (железо с соляной кислотой, сульфиды металлов, цинк или железо с щелочью), проводят электролитическое восстановление и, наконец, каталитическое гидрирование. Реакция протекает через ряд промежуточных стадий, которые для большинства упомянутых восстановителей включают промежуточное образование нитрозосоединений и гидроксиламинов. Аليفатические нитрозосоединения изомерны оксима́м, которые тоже могут образоваться при восстановлении в качестве промежуточных продуктов:

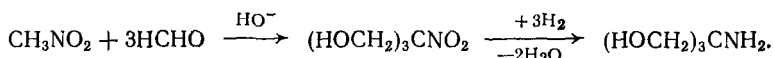


Из всех методов восстановления нитросоединений в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза используется только каталитическое гидрирование при помощи водорода. Этот способ вследствие малой стоимости водорода, возможности организации крупнотоннажного непрерывного производства и других преимуществ получает все более широкое распространение.

При каталитическом гидрировании любых нитросоединений до аминов следует иметь в виду, что в более жестких условиях возможно расщепление C—N-связи с выделением NH₃:

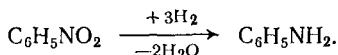


Гидрирование алифатических нитросоединений до аминов чаще всего осуществляют с никелевым катализатором при 150—200°C и 1—5 МПа. В результате реализации прямого синтеза нитропарафинов путем нитрования парафинов этот метод производства алифатических аминов нашел промышленное применение. Он имеет также значение для получения аминспиртов из продуктов конденсации нитросоединений с формальдегидом, например:



Восстановление ароматических нитросоединений до аминов может сопровождаться гидрированием ароматического ядра, что особенно характерно при катализе платиной, палладием и никелем. Поэтому для восстановления таких нитросоединений наиболее часто используют медь (при 200—300°C и 0,15—0,2 МПа). Если в исходных веществах присутствуют каталитические яды, гидрирование ведут с сульфидом никеля и молибдена при 300—350°C и 20—30 МПа. Рекомендуются также медьхромоксидные контакты.

Анилин C₆H₅NH₂ вырабатывают каталитическим гидрированием нитробензола с медным катализатором в газовой фазе;

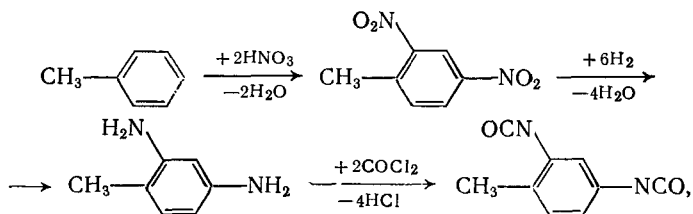


Из анилина получают циклогексиламин и капролактam (глава 9), фенилизоцианат и известный пестицид — изопропилфенилкарбамат (ИФК) C₆H₅—NHCOO—CH(CH₃)₂.

Для синтеза пестицидов используют, кроме того, *м*-хлоранилин, получаемый восстановлением *м*-хлорнитробензола, а также нафтиламины и другие ароматические моноамины.

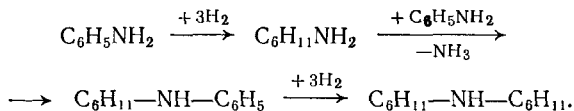
Ароматические ди- и полиамины имеют большое значение для получения полимерных материалов. *м*-Фенилендиамин, производимый гидрированием *м*-динитробензола, применяют для синтеза полиамидов путем поликонденсации с ароматическими дикарбоновыми кислотами. Толуилендиамин, образующийся

при гидрировании 2,4-динитротолуола, является промежуточным продуктом в синтезе толуилендиизоцианата:



используемого в качестве основного мономера в производстве полиуретанов и полиэфируретанов.

Гидрирование ароматических аминов в ядро проводят для синтеза циклогексиламина, который является промежуточным продуктом при одном из методов производства капролактама. При гидрировании анилина в ядро побочно происходит отщепление аминогруппы, а также конденсация циклогексиламина с анилином и последующее гидрирование с образованием вторичного амина (дициклогексиламин):



Выход дициклогексиламина можно уменьшить, снижая концентрацию аминов в реакционной массе (проводить реакцию в растворах, применять избыток водорода) и подобрав катализатор. По имеющимся данным, лучшими являются оксид кобальта, активированный известью, и никель на носителях.

Технология жидкофазного гидрирования

Жидкофазное гидрирование проводят путем 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. Однако 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, твердых при рабочей температуре (получение сорбита и маннита из углеводов в водном растворе, гидрирование полимеров) 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 (разложение формиатов или карбониллов металла). Такой катализатор очень активен, но его трудно отделять от гидрогенизата при последующей переработке.

2. С суспендированным в реакционной массе катализатором, измельченным до определенного размера. Он легче отделяется от гидрогенизата при последующем фильтровании, но постепенно истирается при работе, что ведет 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.

Наконец, процессы жидкофазного гидрирования можно осуществлять как периодические или как непрерывные.

Типы реакционных устройств. Реакционная масса в процессах жидкофазного гидрирования является, как правило, трехфазной (жидкий реагент, твердый катализатор и газообразный водород). Реакция протекает на поверхности катализатора, причем ее 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 всех процессов жидкофазного гидрирования.

Оформление реакционного узла для жидкофазного гидрирования сильно зависит от 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 гид-

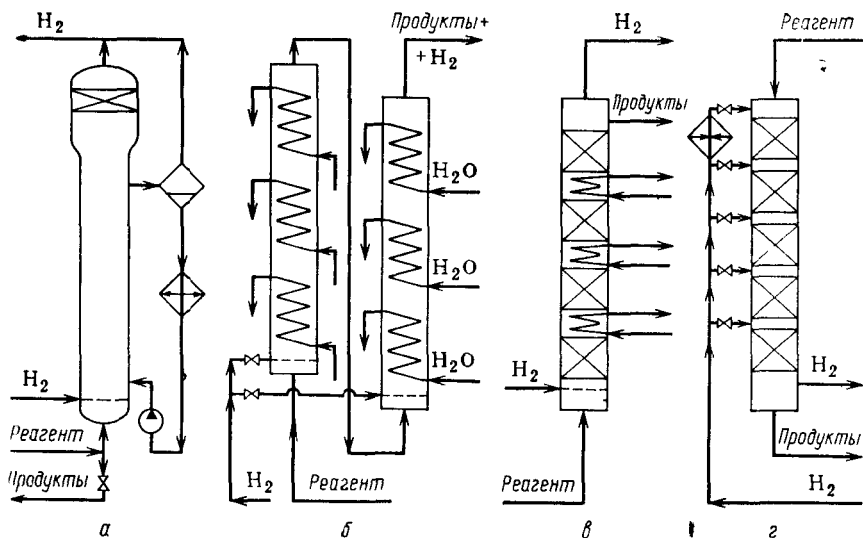


Рис. 145. Реакционные узлы для жидкофазного гидрирования:

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

рирования летучих веществ (превращение бензола в циклогексан) иногда отводят тепло за счет 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 затруднен для процессов со стационарным катализатором; тогда чаще всего ведут ступенчатое охлаждение смеси.

На рис. 145, а показан реакционный узел периодического действия для работы с суспендированным катализатором. Реакционная колонна, рассчитанная на соответствующее давление, примерно на $\frac{3}{4}$ 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 путем принудительной циркуляции жидкости через выносной холодильник. Водород подают в колонну в значительном избытке, чтобы турбулизировать движение жидкости и поддерживать 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. О завершении процесса судят по данным анализа реакционной массы.

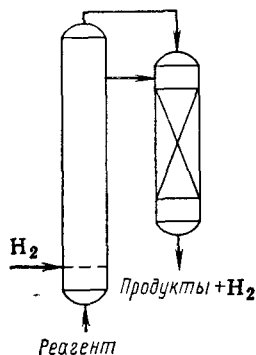
Рассмотренный реактор не пригоден для непрерывного процесса, поскольку он работает в режиме полного смешения. При непрерывных подводе исходного вещества и отводе образующегося продукта производительность аппарата и полнота завершения реакции окажутся неудовлетворительными.

По этой причине для непрерывного процесса с суспендированным катализатором приходится использовать каскад из двух или более последовательных колонн (рис. 145, б). В этой схеме исходный реагент подают только в первую колонну, и жидкость перетекает из одного аппарата в другой. Чтобы избежать излишнего перемешивания реакционной массы, здесь лучше применить внутреннее охлаждение и прямоток жидкости и газа, подаваемых в нижнюю часть колонн и выводимых сверху. В зависимости от рабочей температуры хладагентом может служить вода или водный конденсат. В последнем случае на установке генерируется пар, используемый для производственных нужд.

При работе со стационарным слоем катализатора только в редких случаях слабозкотермических реакций можно использовать адиабатические аппараты с одним сплошным слоем катализатора. Чаще катализатор укладывают в специальные корзины с перфорированным дном; в пространстве между корзинами находятся охлаждающие змеевики (рис. 145, в) или вводится холодный водород (рис. 145, 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 в принципе быть трех вариантов: противоток жидкости с верха колонны и газа с низа; прямоток жидкости и газа снизу вверх; прямоток, наоборот, сверху вниз. Во втором случае, изображенном на рис. 145, в, реактор работает с затоплением слоя катализатора, что ведет к значительному увеличению его гидравлического сопротивления. Если оба реагента подают с верха колонны, насадка катализатора только орошается жидкостью (рис. 145, г) и гидравлическое сопротивление становится небольшим.

В последнее время для жидкофазного гидрирования стали применять комбинирование двух реакторов с суспендированным и стационарным катализатором (рис. 146). В основном реакция протекает в первом реакторе, в котором тепло отводят одним из описанных выше методов. Во втором реакторе происходит только небольшая доля превращений, причем охлаждения не требуется совсем. Благодаря комбинированию аппаратов, близких

Рис. 146. Система из двух реакторов с суспендированным и стационарным катализаторами для жидкофазного гидрирования



соответственно к моделям полного смешения и идеального вытеснения, достигаются высокие производительность и степень превращения сырья.

В ряде случаев можно выполнять колонны гидрирования из обычной стали. Если процесс проводится при высоком давлении, способствующем водородной коррозии, или с агрессивными веществами (карбоновые кислоты и др.), требуются 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. Различаются же схемы типом катализатора (суспендированный в жидкости или стационарный), 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. 147). Реакция осуществляется при ≈ 30 МПа и 300°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 счет тепла водорода смесь нагревается до необходимой температуры (300°C).

Продукты реакции состоят из высшего спирта, метанола, небольших количеств непревращенного эфира и побочных продуктов — углеводов 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.

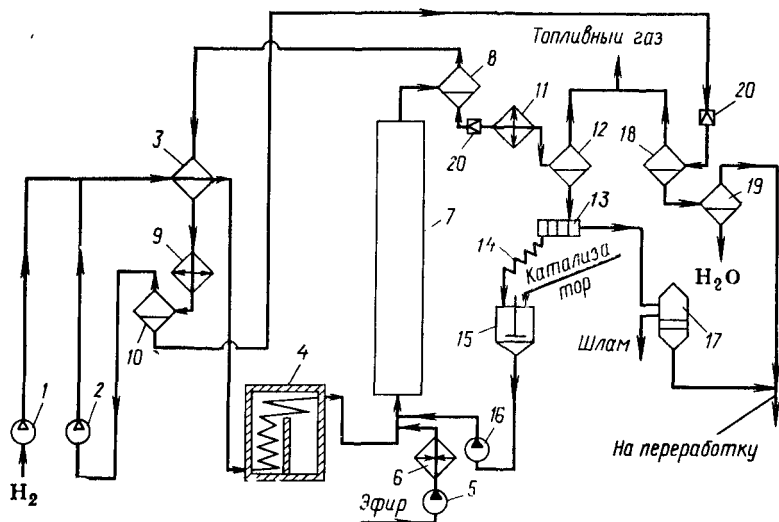


Рис 147 Схема гидрирования эфиров высших кислот в спирты $C_{10}-C_{18}$: 1, 2 — компрессоры, 3 — теплообменник, 4 — трубчатая печь, 5, 16 — насосы, 6 — паровой подогреватель, 7 — реактор, 8, 10, 12, 18, 19 — сепараторы, 9, 11 — холодильники, 13 — центрифуга, 14 — шнек, 15 — смеситель, 17 — фильтр-пресс, 20 — дроссельные вентили

Газовая фаза отдает свое тепло водороду в теплообменнике 3 и дополнительно охлаждается водой в холодильнике 9; образовавшийся конденсат отделяют от водорода в сепараторе 10 высокого давления. Этот водород возвращают на гидрирование.

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 частички катализатора, захватывающие с собой примерно трехкратное количество спиртов. Этот шлам шнеком 14 транспортируют в смеситель 15, куда добавляют свежий катализатор. Полученную смесь подают в реактор 7 насосом 16. Таким путем $\approx 85\%$ катализатора циркулирует и возвращается в процесс. Остальное его количество находится в чрезмерно измельченном виде (в результате истирания зерен) 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 непревращенных сложных эфиров щелочью при 90°C, отгонку высших спиртов в вакууме от тяжелого остатка (мыла). Метанол возвращают на синтез сложного эфира.

Технология газофазного гидрирования

Гидрирование в газовой фазе осуществляют, пропуская смесь водорода с парами органического вещества через гетерогенный контакт. Этот 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 путем можно гидрировать и менее летучие вещества. Процесс широко используют для гидрирования бензола, фенола, нитробензола, алифатических альдегидов и кетонов и т. д.

подавляющее большинство реакций газофазного гидрирования проводится со стационарным катализатором в виде шариков, таблеток или в других формах, размером 3—5 мм. Только 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 значительно сложнее, чем при жидкофазном. Она еще более усложняется при неподвижном слое катализатора, зерна которого препятствуют диффузии реагентов и их охлаждению. В зависимости от степени экзотермичности реакции отвод тепла достигается тремя основными 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. 148, а). Парогазовую смесь водорода с органическим реагентом обычно

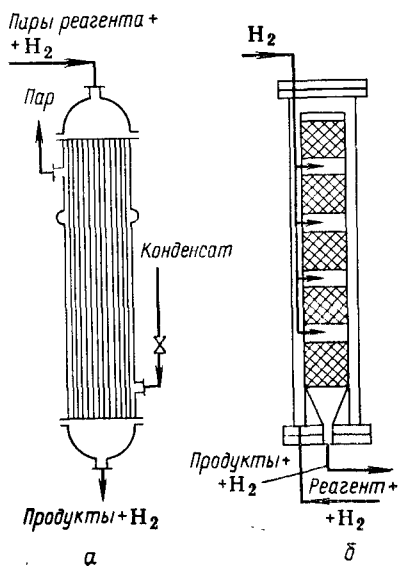


Рис. 148. Реакционные аппараты для газофазного гидрирования:

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

подают сверху (иногда снизу), и реакция протекает в трубах на зернах контакта. Выделяющееся тепло снимается хладагентом, циркулирующим в межтрубном пространстве. В качестве хладагента особенно подходит кипящий водный конденсат; в этом случае можно утилизировать тепло реакции для получения водяного пара.

В таких аппаратах невелика степень использования реакционного объема, поэтому для менее экзотермических реакций применяют аппараты со сплошным слоем катализатора, помещенного на дырчатых полках или в специальных корзинах в несколько слоев. В пространстве между слоями имеются холодильники (по типу аппарата, изображенного на рис. 145, в, но с верхней подачей парогазовой смеси). Иногда используют несколько адиабатических реакторов со сплошным слоем катализатора и промежуточным охлаждением реакционной массы. Для еще менее экзотермических реакций (гидрирование насыщенных альдегидов) можно ограничиться подачей между слоями катализатора холодного водорода, который воспринимает избыточное тепло (по типу аппарата, изображенного на рис. 145, г). При газофазном гидрировании карбоновых кислот или их эфиров в спирты можно вообще обойтись без охлаждения реакционной смеси.

Для работы при высоком давлении нередко используют аппараты, подобные применяемым при синтезе аммиака. Катализатор размещают в несколько слоев в специальной катализаторной коробке (рис. 148, б), которую монтируют вне реактора, вынимают из него и вставляют при замене катализатора. 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, причем, чтобы не ослаблять корпус реактора, все трубы выведены не сбоку, а через массивную крышку и днище.

При проходе парогазовой смеси через сплошной слой катализатора температура несколько повышается, поэтому высоту слоя нужно подбирать так, чтобы не происходило чрезмерного перегрева и температура находилась в допустимых оптимальных пределах. 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 $(20 \div 30):1$. Избыточный водород аккумулирует выделяющееся тепло, предотвращая чрезмерный перегрев реакционной массы. Естественно, что в каждом случае имеется оптимальный избыток водорода, при установлении которого необходимо учитывать затраты на его рециркуляцию.

Интересным вариантом оформления процесса является сочетание двух реакторов: реактора для гидрирования в жидкой

фазе с суспендированным катализатором и реактора для гидрирования в газовой фазе со стационарным катализатором, аналогично схеме на рис. 146. Здесь в первом аппарате также осуществляется основная доля превращений при том или ином способе отвода тепла. Компоненты смеси испаряются в токе водорода, и гидрирование завершается во втором аппарате, не требующем теплообменных устройств. Эта схема особенно подходит для гидрирования бензола в циклогексан, когда достигается почти полная конверсия бензола при высокой производительности установки.

Технологическая схема газофазного гидрирования. Все технологические схемы газофазного гидрирования включают систему компримирования и рециркуляции водорода, его насыщения парами органического реагента, предварительного подогрева смеси, конденсации и ступенчатого отделения целевого вещества от водорода и летучих побочных продуктов (метан и др.). Различия в схемах имеются главным образом на стадии разделения жидких продуктов и в конструкции реакционного узла.

В качестве типичной рассмотрена технологическая схема производства циклогексанола гидрированием фенола, изображенная в упрощенном виде на рис. 149. Гидрирование проводят в трубчатом реакторе с никелевым катализатором на носителе (Al_2O_3 или Cr_2O_3) при $140-150^\circ C$ и $1-2$ МПа. Эта реакция, при которой в качестве побочных продуктов образуются циклогексан, циклогексанон, циклогексен и метан, описана выше.

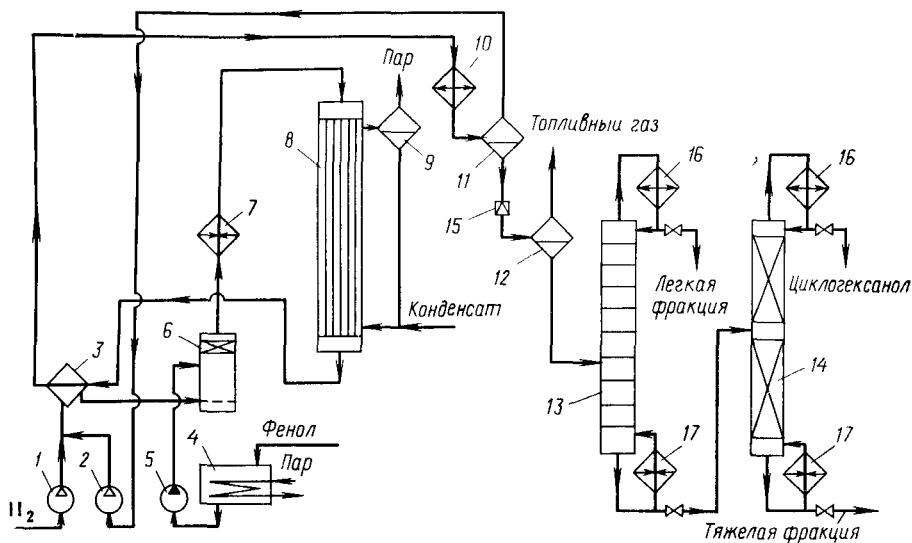


Рис. 149. Технологическая схема гидрирования фенола:

1, 2 — компрессоры; 3 — теплообменник; 4 — емкость; 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 — дефлегматоры; 17 — кипятильники

Свежий водород, очищенный от механических примесей и катализаторных ядов, сжимают компрессором 1 до 1—2 МПа. Рециркулирующий водород дожимают до рабочего давления циркуляционным компрессором 2 (так как давление снижается из-за гидравлических сопротивлений в трубопроводах и аппаратах). После этого свежий и рециркулирующий водород смешивают, подогревают в теплообменнике 3 реакционной смесью, выходящей из реактора, и через барботер подают в испаритель-сатуратор 6. Фенол из емкости 4 насосом 5 высокого давления тоже подают в испаритель-сатуратор 6. Чтобы избежать кристаллизации фенола, емкость 4 и трубопроводы для фенола обогревают паром.

Уровень фенола в аппарате 6 и температуру в нем (120—125°C) регулируют автоматически, чтобы состав парогазовой смеси был постоянным и соответствовал оптимальному избытку водорода (≈ 10 -кратному по отношению к расходу на гидрирование). В верхней части испарителя имеется насадка из фарфоровых колец Рашига, служащая каплеотбойником. Парогазовая смесь из испарителя-сатуратора проходит подогреватель 7 и поступает в трубы реактора 8. Выделяющееся тепло отводят кипящим водным конденсатом; пар давлением 0,3 МПа можно использовать для технологических нужд. Степень конверсии фенола в реакторе 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 непревращенный фенол, а также немного циклогексанона, циклогексана, циклогексена и воды, идет на ректификацию в колонны 13 и 14. При вакуум-ректификации вначале отгоняют три последних вещества, образующие азеотропную смесь. Затем циклогексанол вместе с циклогексаном 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 дает те же продукты, что и циклогексанол. Выход целевого вещества превышает 96 % при селективности ≈ 98 %.

При других процессах газофазного гидрирования в технологической схеме могут быть следующие отличия. Испаритель-сатуратор 6 иногда монтируют совместно с реактором, а при работе с более летучими веществами испаритель вообще отсутствует. В последнем случае водород и жидкость, подлежащую

гидрированию, просто смешивают (в определенных пропорциях) перед подогревателем 7. Если процесс ведут в реакторе с несколькими слоями катализатора, подогревают только часть водорода, а остальное подают в пространство между слоями контакта холодным. При гидрировании некоторых веществ (нитробензол) одним из продуктов является вода. Чтобы ее отделить от органического слоя, дополняют схему сепаратором после аппарата 12.

ГЛАВА 8

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА

Органический синтез на основе оксида углерода получил за последние десятилетия очень большое промышленное развитие. Главное практическое применение получили следующие процессы:

1) синтезы из оксида углерода и водорода, применяемые для получения алифатических углеводородов и спиртов;

2) процессы оксосинтеза или гидроформилирования олефинов, ведущие к образованию альдегидов и из них — первичных спиртов;

3) синтез карбоновых кислот и их производных (сложных эфиров, ангидридов и др.).

Масштабы производств на основе оксида углерода очень значительны. В США так получали около 4 млн. т метанола, свыше 1 млн. т альдегидов оксосинтеза, 0,45 млн. т *n*-бутанола, а также уксусную кислоту и ее ангидрид. В перспективе в связи с дефицитом нефти и газа роль этих процессов должна возрасти благодаря возможности их базирования на угле.

СИНТЕЗЫ ИЗ ОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

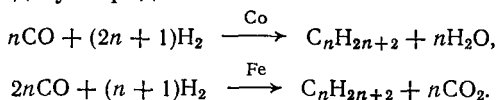
Каталитические превращения CO и H₂ очень многообразны, но из них можно выделить два наиболее важных: синтез углеводородов, в том числе топлива, и получение спиртов, особенно метанола.

Синтез углеводородов из CO и H₂. Одной из хорошо известных реакций CO и H₂ является образование метана при катализе металлическим никелем при 200—250°C под давлением:



Этот процесс метанирования сейчас усиленно разрабатывают с целью производства бытового газа из угля.

В 20-х годах Э. Фишер и Г. Тропш обнаружили, что из смеси СО и Н₂ при добавлении к металлическим катализаторам щелочей и высоком давлении (10—15 МПа) образуется смесь кислородсодержащих соединений, а при понижении давления до 3 МПа получаются главным образом углеводороды. С кобальтом реакция шла с выделением воды, а с железом — с образованием диоксида углерода:



В то время СО и Н₂ производили из угля, поэтому полученная смесь углеводородов была названа *когазином* (от Kohle — Gas — Benzin), а ее бензиновая фракция — *синтином* (синтетический бензин). В Германии до 1945 г. синтез моторного топлива по методу Фишера и Тропша получил значительное развитие, но сейчас во всем мире имеются лишь два завода в ЮАР, производящие углеводородное топливо из угля. Однако ведутся усиленные поиски более совершенной технологии, и в связи с нехваткой нефти вполне вероятно возрождение данного процесса.

Синтез углеводородов по методу Фишера и Тропша при умеренных условиях необратим и сопровождается очень большим выделением тепла (165—205 кДж на каждую группу СН₂ в полученном углеводороде). Лучшим катализатором оказалось более теплопроводное и дешевое железо, промотированное 0,5 % К₂О и эффективно работающее при 220—320 °С и 1,5—2,5 МПа. Имеются два варианта процесса — со стационарным и с псевдооживленным катализатором, причем 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 (спирты и кетоны). По фракционному составу углеводороды представляют собой смесь низших гомологов (С₃—С₄), бензина, дизельного топлива, мягкого и твердого парафина. Групповой и фракционный состав продуктов можно заметно варьировать, изменяя температуру, давление и катализаторы. В частности, синтез можно направить на преимущественное образование углеводородов изостроения, обладающих более высоким октановым числом, линейных α-олефинов и т. д.

Синтез углеводородов можно осуществить не только из СО и Н₂, а и из метанола при катализе цеолитами. Имеются опытно-промышленные и одна промышленная установка получения из метанола высокооктанового бензина на сильноокислом цеолите ZSM-5. Реализованы два способа:

1) в две стадии в адиабатических реакторах со сплошным стационарным слоем катализаторов. На первой стадии осуществляется дегидратация метанола в диметиловый эфир и воду на Al_2O_3 с образованием смеси продуктов, близкой к равновесной. Во втором реакторе при 340—410°C и 2 МПа на цеолите образуются бензин с выходом более 80 % и газообразные углеводороды. Последние рециркулируют в реактор второй ступени в 7—9-кратном избытке, что позволяет аккумулировать тепло реакции и проводить процесс в адиабатических условиях. Тепло горячих реакционных газов используют для получения пара;

2) в одну стадию в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора при 400°C и давлении 0,1—0,3 МПа. Тепло отводится в этом случае при помощи внутренних змеевиков, в которых циркулирует или водный конденсат или посторонний теплоноситель, генерирующий пар в выносном котле-утилизаторе.

Полученный бензин содержит значительное количество ароматических углеводородов, которые можно выделить из смеси рассмотренным ранее методом экстракции. В газе находятся низшие олефины и парафины. Выход олефинов повышается при катализе процесса слабокислыми алюмосиликатными или боровосиликатными цеолитами. В присутствии первых образуется больше этилена, они работают при температурах ниже 300°C или около 500°C; в присутствии вторых — больше пропилена и бутенов, они работают при 550°C.

Таким образом, СО и H_2 могут служить в перспективе сырьем для производства исходных веществ органического синтеза: не только парафинов и высших олефинов, но также низших олефинов и ароматических углеводородов, пока получаемых из нефти и природного газа.

Синтез спиртов из СО и H_2 . Получение метанола. Выше уже говорилось, что при высоком давлении Э. Фишер и Г. Тропш получили из СО и H_2 смесь кислородсодержащих соединений (*синтол*) — спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и сложных эфиров. В качестве синтетического топлива эти соединения не нашли применения, но на этой основе были разработаны некоторые новые процессы. Так, при катализе железом, промотированным оксидами и щелочами, при 160—190°C и 20—30 МПа получают преимущественно высшие первичные спирты линейного строения, содержащие, однако, разветвленные изомеры и вторичные спирты. На оксиде цинка, промотированном щелочью, при 400—475°C и 20—40 МПа образуется смесь низших спиртов, начиная от метанола, но с преобладанием изобутанола. Однако наибольшее значение из всех этих процессов получил синтез метанола.

Метанол представляет собой бесцветную жидкость (т. кип. 64,7°C) с запахом, подобным запаху этанола. Смешивается во всех отношениях с водой и многими органическими жидкостями. Он горюч, дает с воздухом взрывоопасные смеси [6—34,7 %

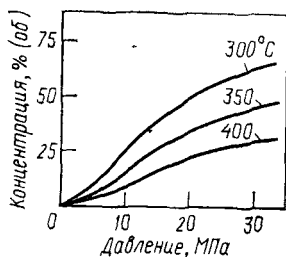


Рис 150 Зависимость равновесной концентрации метанола в реакционной смеси от давления при разных температурах ($\text{CO} \cdot \text{H}_2 = 1 : 2$)

(об.)] и представляет большую опасность из-за высокой токсичности.

Раньше метанол получали сухой перегонкой древесины (древесный спирт), но этот метод полностью вытеснен синтезом из оксида углерода и водорода, осуществленным в крупных масштабах во всех передовых странах. Кроме того, метанол является одним из продуктов при газофазном окислении низших парафинов.

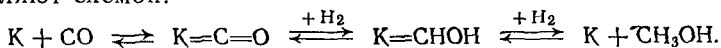
Основное количество метанола расходуется для производства формальдегида. Он также является промежуточным продуктом в синтезе сложных эфиров (метилметакрилат, диметилтерефталат, диметилсульфат) и применяется как метилирующий агент (получение метиламинов, диметиланилина). Некоторое количество метанола используют в качестве растворителя, но ввиду высокой токсичности его целесообразно заменять другими веществами. Кроме того, метанол рекомендован как компонент моторного топлива, применяется для получения высокооктановой добавки к топливу (трет-бутилметилловый эфир) и рассматривается как перспективный промежуточный продукт для синтеза углеводородных топлив, низших олефинов и других веществ (вместо их прямого синтеза из CO и H_2).

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



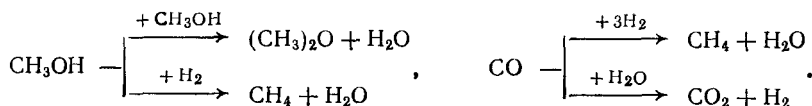
В связи с экзотермичностью процесса константа равновесия падает с повышением температуры, составляя $2,316 \cdot 10^{-4}$ при 300°C и всего $1,091 \cdot 10^{-5}$ при 400°C . Приходится поэтому повышать давление, что способствует росту равновесной степени конверсии ввиду уменьшения объема газовой смеси в результате реакции. Зависимость равновесного содержания метанола в реакционной смеси от общего давления при разной температуре изображена на рис. 150.

Синтез метанола из CO и H_2 был впервые разработан Патаром в 1924 г., применившим в качестве катализатора ZnO . Затем оксид цинка стали активировать оксидом хрома (8 масс. ч. ZnO на 1 масс. ч. Cr_2O_3). Более активны, но требуют тонкой очистки реагентов оксидные медьхромовые и цинкмедьхромовые катализаторы. Механизм образования метанола представляют схемой:



Побочно образуются диметиловый эфир (за счет дегидратации метанола), метан (как продукт гидрирования метанола и CO),

диоксид углерода и вода:



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

Выбор параметров процесса определяется требованиями высокой селективности и производительности. Температура зависит главным образом от активности катализаторов и может изменяться в пределах 250—420 °С. В зависимости от этого выбирают давление, которое, в соответствии с термодинамическими характеристиками, должно быть тем больше, чем выше температура, и может изменяться от 5 до 20—35 МПа. Очевидно, что снижение давления благоприятно для уменьшения энергетических затрат на сжатие газа. Этому же способствует снижение рециркуляции непревращенного 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.

Долгое время процесс проводили при высоких давлениях и температуре (20—35 МПа и 370—420 °С) с оксидным цинк-хромовым катализатором. Только недавно благодаря тонкой очистке синтез-газа стали применять более активные катализаторы 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, что позволило снизить температуру до 250—300 °С и давление до 5—10 МПа. Этот синтез при низком давлении сейчас повсеместно заменяет более старый процесс при высоком давлении, имея перед ним преимущество в экономии энергии на сжатие газа.

Реакционный узел при синтезе метанола выполняют по-разному, что зависит от способа отвода тепла и проведения реакции.

Значительное распространение получили трубчатые реакторы (рис. 151, а), в трубах которых находится катализатор и движется реакционная масса, охлаждаемая кипящим в межтрубном пространстве водным конденсатом. Тепло реакционных газов используют для подогрева исходной смеси. В этом случае достигается наиболее высокий эксергетический к. п. д. и генерируется ≈ 1 т пара высокого давления на 1 т метанола, но высока металлоемкость аппарата, в котором на реакционное пространство (трубы) приходится лишь небольшая часть общего объема.

Наибольшее распространение получили поэтому адиабатические реакторы с несколькими (обычно с четырьмя) слоями

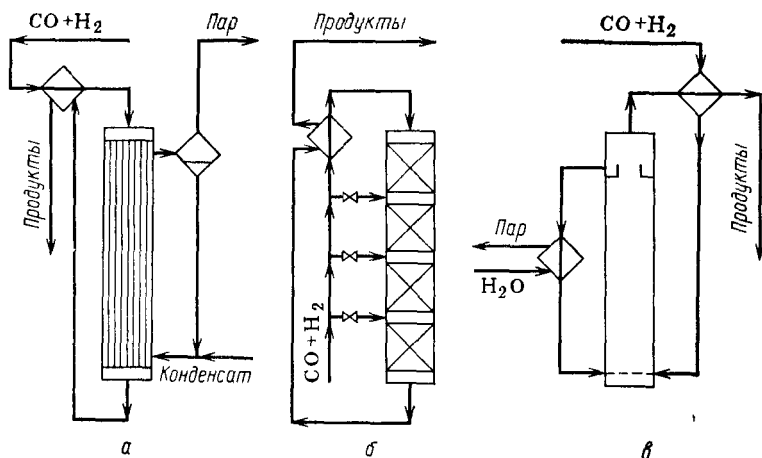


Рис 151 Реакционные узлы для синтеза метанола

а — трубчатый реактор *б* — адиабатический реактор с несколькими слоями катализатора и подачи холодного синтез-газа между ними *в* — реактор для синтеза в жидкой фазе (трехфазная система)

катализатора (рис 151, *б*), в этих аппаратах теплообменные устройства отсутствуют, а для съема тепла и регулирования температуры подают холодный синтез-газ между слоями катализатора через специальные ромбические распределители, обеспечивающие эффективное смешение горячего и холодного газа. Профиль температуры в таком реакторе ступенчатый, причем его постепенное повышение в слоях катализатора сменяется резким падением при смешении с холодным газом. Предварительно подогревают лишь часть исходного синтез-газа, а остальное реакционное тепло утилизируют для получения пара высокого давления. С точки зрения эксергетического к.п.д., более выгодна несколько измененная схема, когда для подогрева исходного газа используют только необходимую часть реакционных газов, а основная их масса идет в котел-утилизатор.

В последнее время появился еще один способ проведения реакции, названный синтезом в трехфазной системе (рис 151, *в*). Процесс осуществляют в жидкой фазе инертного углеводорода с суспендированным в жидкости гетерогенным катализатором и барботированием синтез-газа через эту суспензию. Тепло реакции отводят за счет циркуляции жидкости через парогенератор или при помощи внутренних теплообменников с кипящим водным конденсатом. Метанол (и часть углеводорода) уносятся непревращенным синтез-газом, их тепло используют для подогрева исходного газа. Преимущество этого способа состоит в более благоприятном для синтеза состоянии равновесия при жидкофазной реакции, что позволяет достигнуть концентрации метанола в реакционном газе 15 % (об) вместо 5 % (об) при обычном синтезе, доведя степень конверсии син-

тез-газа до 35 вместо 15 %. Этим снижаются рециркуляция газа и энергетические затраты.

Современные установки получения метанола имеют большую единичную мощность, и в них реализованы совершенные энерготехнологические схемы. Их обычно комбинируют с производством синтез-газа под давлением 2—3 МПа, причем в данном случае очистку синтез-газа от примесей выгодно проводить путем абсорбции метанолом при указанном давлении. Синтез-газ часто очищают от CO_2 , но на ряде установок CO_2 оставляют в газе, и он также участвует в образовании метанола. При этом оптимальное мольное отношение $(\text{H}_2 + \text{CO}_2):(\text{CO} + \text{CO}_2)$ составляет $(2,05 \div 3):1$. Пар высокого давления, получаемый при утилизации тепла, используют для привода турбокомпрессоров, а мятый пар с турбин расходуют на конверсию углеводородов в синтез-газ и ректификацию продуктов.

Технологическая схема синтеза метанола изображена на рис. 152. Очищенный синтез-газ сжимают турбокомпрессором 1 до 5—10 МПа и смешивают с циркулирующим газом, который дожимают до рабочего давления циркуляционным турбокомпрессором 2. Смесь проходит адсорбер 3, предназначенный для очистки газа от пентакарбонила железа. Это вещество образуется при взаимодействии CO с железом аппаратуры и разлагается в реакторе с образованием мелкодисперсного железа, катализирующего нежелательные реакции получения CH_4 и 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

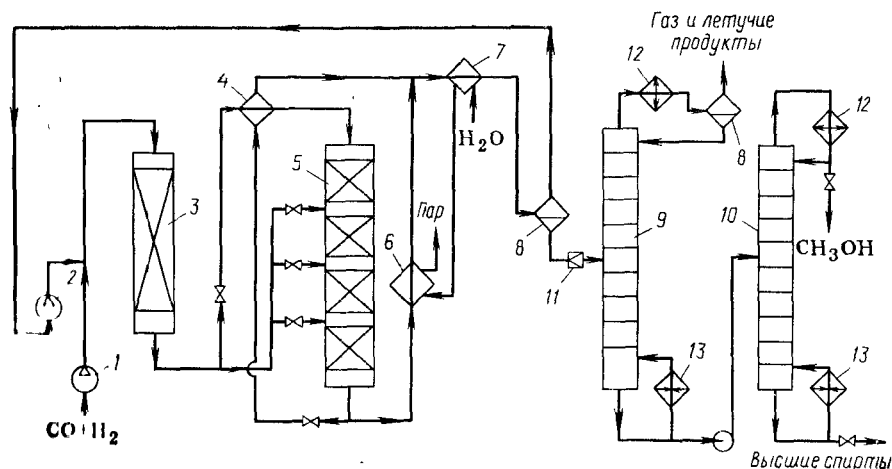


Рис. 152. Технологическая схема синтеза метанола:

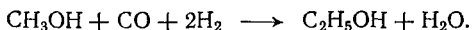
1 — турбокомпрессор; 2 — циркуляционный турбокомпрессор; 3 — адсорбер; 4 — теплообменник; 5 — реактор; 6 — парогенератор; 7 — холодильник; 8 — сепаратор; 9, 10 — ректификационные колонны; 11 — дроссельный вентиль; 12 — дефлегматоры; 13 — кипятильники

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 $\approx 300^\circ\text{C}$.

Этот газ тоже разделяют на два потока: один проходит теплообменник 4 и служит для подогрева части исходной смеси до температуры синтеза, а другой направляют в парогенератор 6, где его тепло используют для получения пара высокого давления. Потоки газа после этого объединяют и охлаждают в холодильнике 7, где метанол конденсируется и отделяется от газа в сепараторе 8 высокого давления. Газ с верха сепаратора дожимают циркуляционным компрессором 2 и возвращают на синтез.

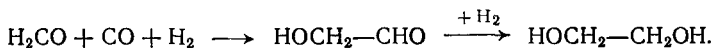
Конденсат с низа сепаратора дросселируют до давления, близкого к атмосферному, и в ректификационной колонне 9 отделяют метанол от растворенных газов и летучих продуктов (диметилвый эфир), которые идут на сжигание. В следующей ректификационной колонне 10 отгоняют метанол от небольшого количества тяжелых примесей (высшие спирты), которые также направляют на сжигание. Полученный товарный метанол имеет высокую степень чистоты (до 99,95 % основного вещества) и получается с общим выходом до 95 % при учете всех потерь.

Другие спирты также можно получать на основе СО и H_2 . Так, при реакции гомологизации метанола образуется этанол:



Синтез протекает на соединениях кобальта с иодсодержащим промотором и триалкилфосфином при $200\text{--}210^\circ\text{C}$ и давлении 15—40 МПа с селективностью 85—95 %.

Разрабатывается синтез этиленгликоля непосредственно из СО и H_2 ; из спиртов, СО и O_2 через эфиры щавелевой кислоты, а также из формальдегида, СО и H_2 :



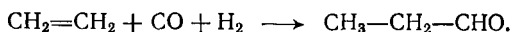
Лучшие результаты достигнуты при последнем способе, если катализатором служат комплексы родия с фосфиновым лигандом или сильные минеральные кислоты с гидрирующим катализатором.

Пока эти методы не реализованы из-за недостаточной активности и селективности катализаторов, но они совершенствуются.

ПРОЦЕСС ОКСОСИНТЕЗА

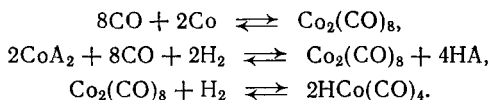
Эта реакция была открыта О. Рёленом в 1938 г., а первый завод вступил в строй в 1948 г. Сейчас мощность установок оксосинтеза во всем мире превышает 4 млн. т. Целевое назначение процесса — получение альдегидов и продуктов их превращения, главным образом первичных спиртов.

Реакция оксосинтеза заключается во взаимодействии олефинов с $\text{CO} + \text{H}_2$ и образовании альдегидов:

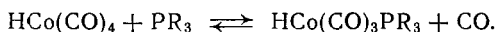


При этом происходит присоединение формильной группы $-\text{CHO}$ и водорода по двойной связи, вследствие чего реакцию называют также реакцией гидроформилирования. Она необратима и сопровождается значительным выделением тепла, измеряющимся для разных олефинов от 117 до 147 кДж/моль.

Первоначально оксосинтез был открыт при использовании в качестве катализатора металлического кобальта, но вскоре было обнаружено, что истинными катализаторами являются карбонилы кобальта. Из них наиболее известны дикобальтоктакарбонил, образующийся из металлического кобальта или его солей при действии CO или CO и H_2 под давлением, и гидрокарбонил кобальта, получаемый из дикобальтоктакарбонила и водорода:



Реакции образования этих карбониллов обратимы, и при снижении давления карбонилы разлагаются, чем и обусловлена необходимость применения высокого давления, которое при катализе карбонилами кобальта составляет 10—30 МПа. В последнее время, чтобы снизить давление и улучшить другие показатели процесса, предложены модифицированные кобальтовые катализаторы, содержащие триалкилфосфиновый лиганд:



Этот комплекс сравнительно стабилен к разложению, что позволяет снизить давление синтеза до 5—10 МПа, но зато менее активен и вызывает гидрирование олефина и альдегида. С ним процесс можно направить на получение спирта.

Большое внимание привлекают наиболее стабильные и активные гидрокарбонильные комплексы родия. Из них $\text{HRh}(\text{CO})_4$ обладает слишком высокой изомеризующей способностью, и наиболее интересен комплекс, модифицированный фосфинными лигандами $\text{HRhCO}(\text{PR}_3)_3$, где R — фенильная, алкильная или ArO- и RO- группы. С этими комплексами реакция протекает уже при 0,1—5 МПа.

Механизм и кинетика гидроформилирования наиболее изучены для катализа карбонилами кобальта. Наблюдается сложная зависимость скорости от парциального давления реагентов и температуры. При отношении $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ и прочих равных условиях скорость при низких давлениях очень мала, причем растет линейно с повышением общего давления до 10 МПа, и затем остается постоянной (рис. 153, кривая 1). Если

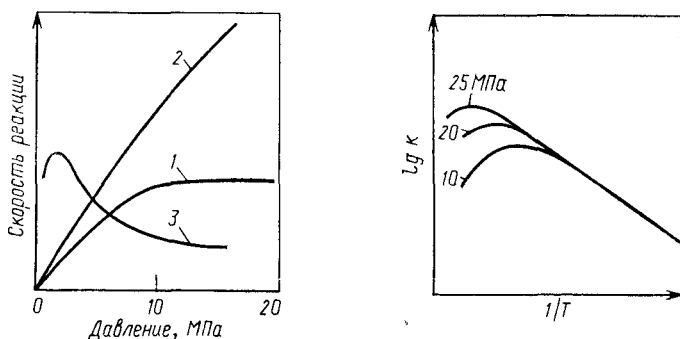


Рис. 153. Зависимость скорости гидроформилирования олефинов от давления при отношении $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$:

1 — от общего давления, 2 — от давления водорода при постоянном парциальном давлении оксида углерода, равном 5 МПа, 3 — от давления оксида углерода при постоянном парциальном давлении водорода, равном 5 МПа

Рис. 154. Зависимость скорости гидроформилирования олефинов от температуры при разных давлениях

парциальное давление оксида углерода остается постоянным, скорость гидроформилирования оказывается пропорциональной давлению водорода (кривая 2). При постоянстве последнего зависимость скорости от парциального давления оксида углерода имеет сложный характер (кривая 3). При малом парциальном давлении p_{CO} повышение этой величины увеличивает скорость, но при некотором предельном значении наблюдается максимум, после чего с ростом p_{CO} скорость реакции уменьшается. Таким противоположным влиянием реагентов, вероятно, и объясняется тот факт, что скорость процесса не зависит от общего давления, когда оно превышает некоторую величину, характерную для каждой рабочей температуры.

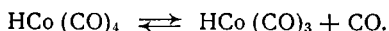
Нетипичным является и влияние температуры на скорость гидроформилирования (рис. 154). При прочих постоянных условиях и достаточно низких температурах эта зависимость описывается уравнением Аррениуса. Энергия активации составляет для разных олефинов от 63 до 83 кДж/моль. При дальнейшем повышении температуры скорость растет, хотя и медленно, а затем снижается. Максимальное значение скорости достигается при тем более низкой температуре, чем меньше давление.

Что касается влияния количества катализатора и концентрации (парциального давления) олефина, то обнаружена линейная зависимость скорости от этих параметров. Таким образом, реакция гидроформилирования имеет первый порядок по олефину, водороду и катализатору и характеризуется сложной зависимостью скорости от давления CO :

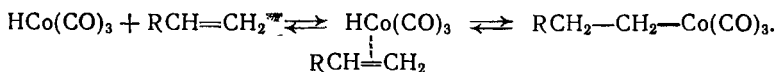
$$r = k c_{\text{кат}} p_{\text{олеф}} p_{\text{H}_2} / (1 + K p_{\text{CO}}).$$

Эти закономерности хорошо объясняются следующим механизмом, типичным для металлокомплексного катализа. Когда

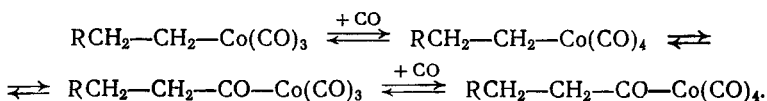
кобальт используется в виде соли, происходит образование карбонила и гидрокарбонила по записанным выше реакциям, чем объясняются автоускорение процесса, влияние парциального давления водорода и повышение скорости при небольшом парциальном давлении СО. Активным комплексом является гидрокарбонил, который способен диссоциировать с выделением СО и образованием координационно ненасыщенного гидротрикарбонила кобальта:



Этим объясняется тормозящее влияние СО при его повышенном парциальном давлении. Далее этот комплекс координируется с молекулой олефина и по механизму внедрения по Со—Н-связи переходит в алкилкарбонил кобальта:

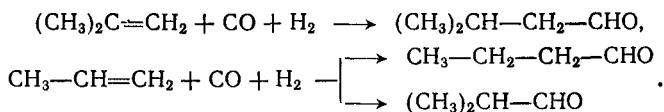


Последний, являясь координационно ненасыщенным, связывается с СО, и вновь при внутрикомплексной реакции внедрения по Со—С-связи получается ацилкарбонил кобальта:



Ацилтри- и тетракарбонилы кобальта образуют альдегиды под действием водорода или гидрокарбонил кобальта, например $\text{RCH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{Co}(\text{CO})_3 + \text{HCo}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{RCH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO} + \text{Co}_2(\text{CO})_7$, причем образующийся гептакарбонил под действием СО и H_2 вновь превращается в гидрокарбонил кобальта.

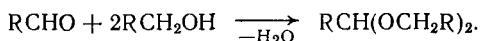
Реакционная способность олефинов при оксосинтезе изменяется в такой последовательности: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 > \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, причем формильная группа преимущественно присоединяется к наименее замещенному атому углерода при двойной связи, что характерно для многих реакций мегаллокомплексного катализа. Вследствие этого из изобутена получается только один альдегид, а пропилен и другие олефины с линейной цепью углеродных атомов дают два изомерных альдегида:



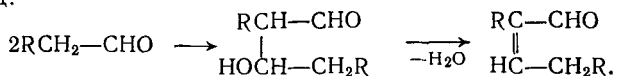
Соотношение образующихся альдегидов нормального и изостроения является очень важным, так как практическое значение имеют преимущественно *n*-альдегиды и получаемые из них первичные спирты линейного строения. Это соотношение растет с понижением температуры и общего давления, а также при

росте парциального давления водорода, но при этом или падает интенсивность процесса или в большей степени протекает побочная реакция гидрирования. Наиболее существенным оказалось влияние природы катализатора. С карбонилами кобальта отношение *n*-: *изо*- составляет (3÷4):1, с гидрокарбонилем кобальта, модифицированным триалкилфосфином, оно увеличивается до (7÷8):1, а с модифицированным гидрокарбонилем родия даже до (12÷15):1. Повышение выхода альдегидов нормального строения является важным преимуществом модифицированных катализаторов перед традиционными карбонилами кобальта.

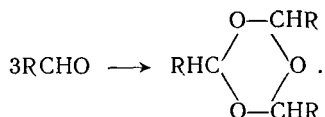
При оксосинтезе кроме упоминавшегося ранее гидрирования альдегида и олефина протекают другие побочные реакции. Образовавшиеся спирты могут конденсироваться с альдегидами и давать высококипящие ацетали:



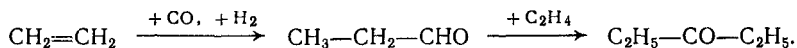
Другие побочные продукты (альдоли) получают за счет альдольной конденсации альдегидов, причем в результате отщепления молекулы воды от альдоля образуется ненасыщенный альдегид:



Некоторые побочные вещества являются циклическими полимерами альдегидов:



При гидроформилировании этилена побочно получается диэтилкетон, вероятно, за счет дальнейшего взаимодействия альдегида с этиленом:



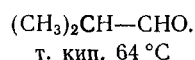
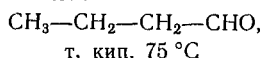
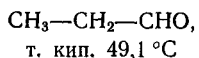
Выход побочных продуктов во всех случаях увеличивается с повышением температуры, и это обстоятельство имеет важное значение при выборе оптимальной температуры процесса.

Технология и продукты оксосинтеза

Целевыми продуктами оксосинтеза являются альдегиды или спирты, образующиеся при гидрировании альдегидов. В связи с этим процессы гидроформилирования и гидрирования обычно объединяют в единую технологическую схему, предусматривая, если это требуется, выпуск как спирта, так и альдегида.

Альдегиды и спирты оксосинтеза. Из альдегидов оксосинтеза практическое значение имеют только *пропионовый. n*- и *изомас-*

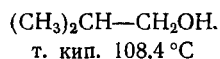
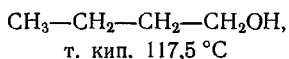
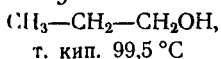
ланный альдегиды, получаемые соответственно гидроформилированием этилена и пропилена:



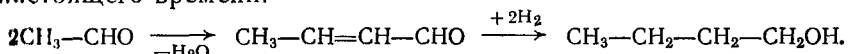
Все они являются жидкостями, ограниченно растворимыми в воде. Раньше эти альдегиды получали окислением или окислительным дегидрированием соответствующих спиртов, которые были мало доступны. Оксосинтез открыл наиболее экономичный путь для их получения.

Перечисленные альдегиды используют как промежуточные продукты органического синтеза. Их окислением получают пропионовую, масляную и изомасляную кислоты, из которых особенно важна пропионовая, применяемая для синтеза ценных пестицидов. Из *n*-масляного альдегида готовят один из полимерных материалов — поливинилбутираль. Из пропионового и *n*-масляного альдегидов вырабатывают многоатомные спирты, являющиеся заменителями глицерина, — триметилолэтан $\text{CH}_3\text{—C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ и триметилолпропан $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$. Из *n*-масляного альдегида получают 2-этилгексанол, фталат которого является эффективным пластификатором полимеров.

Большое значение имеет оксосинтез для получения продуктов гидрирования упомянутых альдегидов — *n*-пропанола, *n*- и изобутанола:



Раньше *n*-пропанол был мало доступен, изобутанол получали из СО и Н₂ под давлением, а *n*-бутанол — многостадийным синтезом из ацетальдегида, сохранившим некоторое значение и до настоящего времени:



Оксосинтез является самым экономичным путем производства этих спиртов ввиду малостадийности процесса, доступности сырья и высокого выхода спиртов.

Упомянутые спирты применяют как растворители, в том числе в виде сложных эфиров уксусной кислоты (особенно *n*-бутилацетат). *n*-Бутанол, кроме того, используют для получения трибутилфталата (пластификатор), трибутилфосфата (экстрагент).

Спирты C₇—C₉, служащие полупродуктами для получения сложноефирных пластификаторов, особенно фталатов, производят оксосинтезом из олефинов C₆—C₈, получаемых термическим крекингом парафина или алюминийорганическим синтезом, из димеров пропилена и изобутена, из содимера пропилена с бутенами. По своим пластифицирующим свойствам эфиры этих спиртов близки к эфирам 2-этилгексанола, а метод их синтеза более экономичен, чем синтез 2-этилгексанола. Другой путь получения спиртов C₇—C₉, состоящий в гидрировании жирных

кислот, получаемых окислением парафина, также уступает оксосинтезу по показателям. По этим причинам производство спиртов $C_7—C_9$ из олефинов, CO и H_2 приобретает все более важное практическое значение.

Первичные спирты $C_{10}—C_{18}$ линейного строения, являющиеся сырьем для получения ПАВ типа алкилсульфатов, в растущем количестве получают оксосинтезом из α -олефинов, производимых термическим крекингом парафина и алюминийорганическим синтезом. Из-за проблемы биоразлагаемости ПАВ эти спирты должны иметь линейную углеродную цепь, что успешно решается при катализе гидроформилирования модифицированным кобальтовым катализатором. Небольшая примесь изоспирта (с метильной группой в положении-2) мало сказывается на биоразлагаемости и вполне компенсируется высокой эффективностью оксосинтеза по сравнению с другими способами получения высших первичных спиртов (гидрирование жирных кислот, получаемых окислением парафина, и алюминийорганический синтез). По этой причине производство спиртов $C_{10}—C_{18}$ для получения ПАВ методом оксосинтеза развивается во многих промышленно развитых странах.

Реакционный узел и регенерация катализатора. Гидроформилирование проводят в гетерофазной среде, барботируя смесь CO и H_2 через жидкую реакционную массу. Эти газы плохо растворимы в органических жидкостях, и для преодоления диффузионных сопротивлений очень важно достаточное перемешивание смеси. Оно достигается применением избытка смеси $CO + H_2$; коэффициент циркуляции (отношение рециркулята к свежему синтез-газу) составляет $(2\div 3):1$. Смесь $CO + H_2$ обычно берут в стехиометрическом отношении $(1:1)$, требуемом для оксосинтеза.

Уже указывалось, что селективность реакции растет при понижении температуры. Кроме того, надо учитывать, что большинство побочных реакций являются последовательными по отношению к образованию альдегидов. Чтобы снизить их роль, важно создать условия, при которых скорость гидроформилирования была бы высокой, а скорость конденсации альдегидов небольшой. Это достигается за счет неполной конверсии олефинов и применения растворителей — побочных продуктов реакции (кубовые остатки от перегонки, содержащие тримеры альдегидов, спирты и др.), а также различных углеводородов (например, толуол и пентан-гексановые фракции).

Выбор остальных параметров, а именно давления, температуры и концентрации катализатора зависит от типа используемого катализатора:

| | | | |
|---------------------------------|-------------|-----------------|-----------------|
| Катализатор | $HCo(CO)_4$ | $HCo(CO)_3PR_3$ | $HRhCO(PR_3)_3$ |
| Давление, МПа | 20—30 | 5—10 | 0,7—2,5 |
| Температура, °C | 110—160 | 150—200 | 60—100 |
| Концентрации металла, % (масс.) | | | |
| к олефину | 0,1—1 | 0,5—1 | 0,01—0,1 |

Несмотря на низкую концентрацию катализаторов, высокая стоимость металлов обуславливает необходимость их регенерации, что тесно связано со способом оформления реакционного узла.

Вначале использовали метод регенерации катализатора, состоящий в разложении карбониллов при пониженном давлении и в атмосфере водорода с образованием металлического кобальта. Этот способ сохранился в так называемой триадной схеме гидроформилирования (рис. 155, а). В ней реакционный узел состоит из трех колонн, рассчитанных на высокое давление. Две из них заполнены насадкой из пемзы, а третья является собственно реактором и представляет собой пустотелую барботажную колонну с охлаждающими устройствами. Колонны с насадкой из пемзы называют катализёр и декатализёр (или кобальтизатор и декобальтизатор). В первый из них, где находится пемза с адсорбированным кобальтом, подают растворитель и небольшую часть CO и H_2 . Металлический кобальт переходит при этом в растворимые карбонилы, которые поступают в реактор, куда подают олефин и основную массу CO и H_2 . Реакционную жидкость после отделения газа дросселируют, и она поступает в декатализёр, где при подаче водорода карбонилы распадаются и кобальт адсорбируется на пемзе. По истощении металла в катализёре и его накоплении в декатализёре потоки

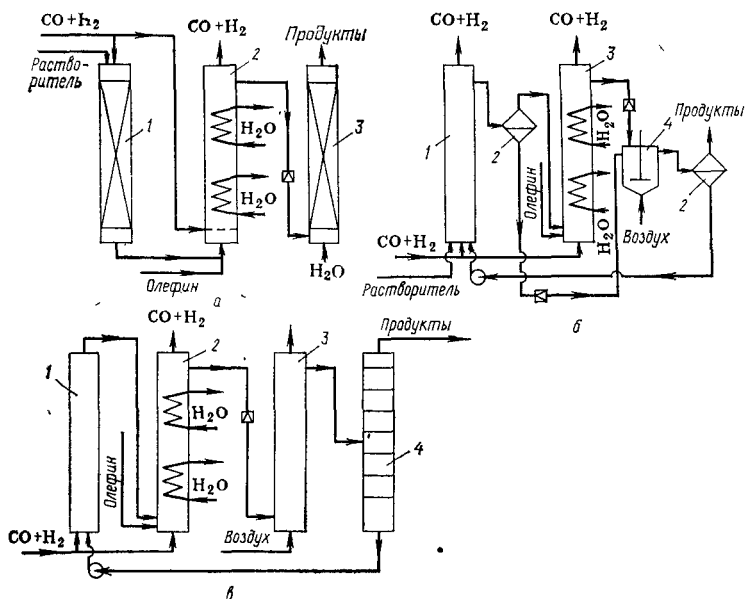
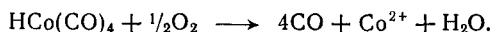


Рис. 155. Схемы реакционно-регенеративных узлов гидроформилирования олефинов:

а — триадная схема (1 — катализёр, 2 — реактор; 3 — декатализёр; б — экстракционно-солевая схема (1 — карбонилообразователь; 2 — сепараторы; 3 — реактор; 4 — экстрактор; в — испарительно-солевая схема (1 — карбонилообразователь; 2 — реактор; 3 — испарительная колонна; 4 — испарительная колонна)

реагентов переключаются, декатализёр начинает служить катализёром и наоборот. Недостатки триадной схемы состоят в больших капитальных затратах и периодических изменениях потоков, усложняющих автоматизацию.

Второй метод регенерации катализатора состоит в его превращении в соль (CoSO_4 , ацетат, нафтенат), для чего реакционная жидкость должна быть обработана окислителем и соответствующей кислотой. Вначале окислителем служил пероксид водорода, а в последнее время — воздух:



Эти схемы регенерации называют солевыми или нафтенатными. Они делятся в свою очередь на экстракционные и испарительные, отличающиеся способом отделения раствора соли от продуктов. При экстракционно-солевой схеме (рис. 155, б) реакционную жидкость после дросселирования обрабатывают в аппарате с мешалкой водным раствором соответствующей кислоты при подаче воздуха. Жидкость расслаивается в сепараторе, и нижний слой водного раствора солей кобальта подают в карбонилообразователь, где из CO и H_2 образуются карбонилы. В следующем за ним сепараторе вода отделяется от органического слоя и подается в экстрактор, а органический слой — в реактор оксосинтеза. Испарительно-солевая схема (рис. 155, в) отличается от предыдущей тем, что окисление проводят в барботажной колонне, а отделение раствора соли от продуктов — испарением последних. Очевидно, что экстракционная схема более пригодна для синтеза высших альдегидов, а испарительная — для получения низкокипящих продуктов.

При оксосинтезе с модифицированными катализаторами, особенно родиевыми, последние достаточно стабильны при нагревании и снижении давления. Поэтому катализатор не превращают в соль, а реализуют простую испарительную схему его отделения от продуктов. Она отличается от схемы рис. 155, в отсутствием аппаратов 1 и 3, причем реакционная жидкость после дросселирования прямо поступает в испарительную колонну, а раствор катализатора из куба этой колонны непосредственно подают в реактор гидроформилирования. Схема отличается минимальными потерями катализатора и капитальными затратами.

Технологическая схема оксосинтеза. В технологии оксосинтеза реализованы все описанные выше способы проведения реакции и регенерации катализатора, а также процессы с кобальтовым и модифицированными кобальтовым и родиевым катализаторами. Однако родий очень дорог, а модифицированный кобальтовый катализатор менее активен и вызывает побочную реакцию гидрирования. Поэтому подавляющее число установок оксосинтеза до сих пор работает на традиционном кобальтовом катализаторе. Наиболее перспективным для него считается ис-

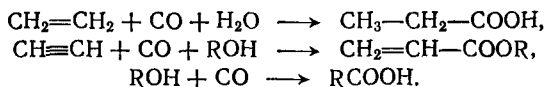
в абсорбере 8 тяжелыми остатками от перегонки, а газы сбрасывают в атмосферу или направляют на сжигание.

Жидкость из окислительной колонны 7 и абсорбера 8 направляют далее в испарительную колонну 9, где от раствора соли кобальта в тяжелых побочных продуктах отгоняют с верха колонны сырые альдегиды, отбирая из средней ее части побочно образовавшиеся бутанолы вместе с толуолом. Раствор соли кобальта с низа этой колонны с добавленным к нему рециркулирующим толуолом направляют в карбонилообразователь 6, где при подаче небольшого количества смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ и добавке свежего раствора нафтената кобальта (для восполнения потерь катализатора) при $170\text{--}180^\circ\text{C}$ и $25\text{--}30$ МПа образуются карбонилы. Их направляют в реактор 4. Смесь бутанолов с близкокипящим толуолом, отбираемую из средней части колонны 9, дополнительно разделяют (на схеме не показано) на бутанолы и толуол, возвращаемый на приготовление карбониллов.

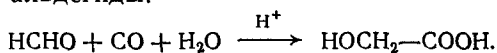
Сырые альдегиды с верха колонны 9 можно перерабатывать на чистые альдегиды или спирты. В первом случае их подвергают ректификации в колонне 10, получая товарные изомасляный и *n*-масляный альдегид. Остальное количество (или все сырые альдегиды) гидрируют на гетерогенном катализаторе в реакторе 11, а полученные *изо*- и *n*-бутанол отделяют от тяжелого остатка в ректификационной колонне 12.

СИНТЕЗ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА

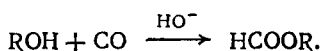
В. Реппе, применив в качестве катализатора карбонил никеля (или галогениды никеля, образующие карбонилы в ходе самой реакции), распространил оксопроцессы на ацетилен, спирты и простые эфиры и нашел, что донорами водорода (протона) могут быть не только молекулярный водород, но также вода, спирты, меркаптаны, амины и т. д. В этих случаях образуются уже не альдегиды, а карбоновые кислоты или их производные (реакции карбоксилирования и карбонилирования):



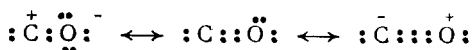
Последние реакции (кроме синтезов из ацетилена) катализируются также сильными минеральными кислотами, способными вовлекать в аналогичные процессы кроме ранее перечисленных соединений и альдегиды:



Наконец, имеется группа реакций оксида углерода, ускоряемых основаниями и также принадлежащих к процессам карбоксилирования:



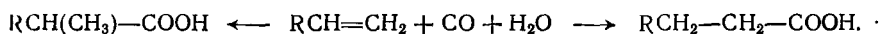
Столь разнообразная реакционная способность оксида углерода объясняется строением его молекулы, которое лучше описывается тремя резонансными структурами:



Вследствие этого следует ожидать, что оксид углерода может активно взаимодействовать и с электрофильными агентами, с которыми он реагирует как донор электронов, и с основаниями, поставляющими ему недостающие электроны. Тем же обусловлены высокая склонность оксида углерода к образованию комплексов и катализ его превращений карбонилами металлов.

Процессы, катализируемые комплексами переходных металлов. Реакции оксида углерода, катализируемые карбонилами переходных металлов в присутствии различных промоторов, близки к рассмотренным выше процессам оксосинтеза. Из них производство акриловой кислоты и ее эфиров потеряло практическое значение ввиду использования дорогостоящего ацетилен и наличия более экономичного способа окисления пропилена (глава 6).

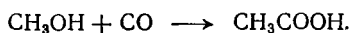
Гидрокарбоксилирование олефинов в присутствии комплексов переходных металлов интересно тем, что в отличие от кислотного катализа при этом из α -олефинов получают преимущественно кислоты линейного строения с примесью разветвленных кислот (ср. с оксосинтезом альдегидов):



Аналогично, при использовании спиртов вместо воды образуются сложные эфиры тех же кислот (реакция гидрокарбоксилирования).

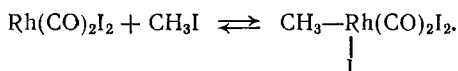
Реакции катализируются карбонилами переходных металлов, например кобальта в присутствии таких лигандов и промоторов, как пиридин, триалкилфосфин, иод. Активны и каталитические системы на основе платины и палладия. Процесс имеет практическое значение для получения высших карбоновых кислот линейного строения из α -олефинов.

Карбонилирование спиртов при катализе комплексами металлов имеет преимущество перед кислотным катализом, поскольку в последнем случае образуется много побочных продуктов дегидратации спирта (олефины, простые эфиры), а также кислот изостроения. В. Реппе впервые осуществил эти реакции при помощи карбонил никеля и промоторов, которыми служили иод и иодиопроизводные. Активны карбонилы кобальта, железа, палладия и особенно родия, но в присутствии тех же промоторов. Впервые процесс был реализован при карбонилировании соединений кобальта для получения уксусной кислоты из метанола:

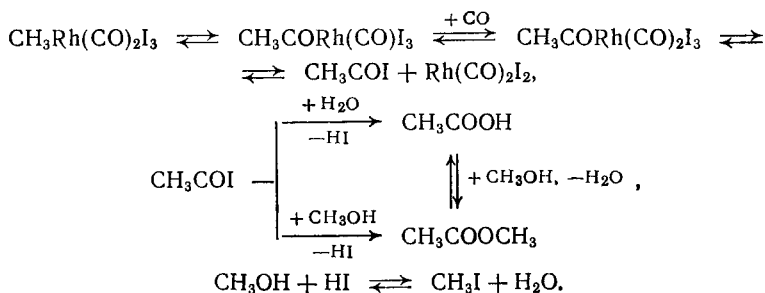


Его проводили при 250°C и давлении 70—75 МПа, причем выход уксусной кислоты составлял $\approx 90\%$ по метанолу. Затем в США был разработан процесс с родиевым катализатором, что позволило снизить температуру и давление синтеза соответственно до 175—189°C и 2,7—2,9 МПа. В этом варианте новый синтез уксусной кислоты распространился по всем промышленно развитым странам. Он дает выход продукта около 99% по метанолу и считается самым экономичным из всех способов получения уксусной кислоты (окисление ацетальдегида, окисление углеводородов $C_4—C_7$ и др.). В перспективе его можно базировать на угле (газификация \rightarrow синтез метанола \rightarrow получение уксусной кислоты).

Механизм реакции и роль иодидных промоторов состоят в следующем. В присутствии родия образуется активный комплекс $Rh(CO)_2I_2$, причем самой медленной, лимитирующей стадией реакции является диссоциативное присоединение к этому координационно-ненасыщенному комплексу молекулы CH_3I :



Затем происходит внедрение CO по связи $Rh—C$, присоединение CO и элиминирование молекулы CH_3COI , которая взаимодействует с водой или метанолом:



В соответствии с этим механизмом скорость реакции пропорциональна концентрациям родия и CH_3I , но не зависит от CH_3OH и CO. Во избежание существенного образования метилацетата степень конверсии метанола должна быть высокой, а реакционная масса содержать воду.

Упрощенная технологическая схема процесса изображена на рис. 157. Метанол подогревают в аппарате 1 и вводят в реактор 2 с мешалкой и барботером для CO. Реакционная масса содержит уксусную кислоту, 15—20% воды, 250—400 млн⁻¹ Rh, не более 1,2 моль ат./л иода и небольшое количество непревращенного метанола. Непревращенный CO вместе с унесенными парами веществ выходит сверху реактора, охлаждается в холодильнике 3, конденсат отделяется от газа в сепараторе 4 и возвращается в реактор, а газ идет на очистку.

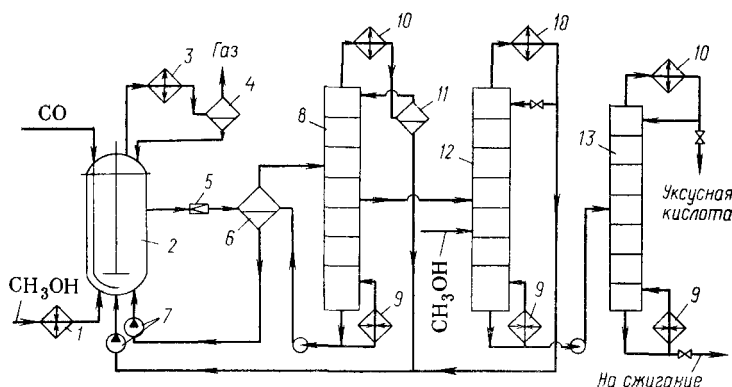


Рис. 157. Технологическая схема производства уксусной кислоты методом карбонилирования метанола:

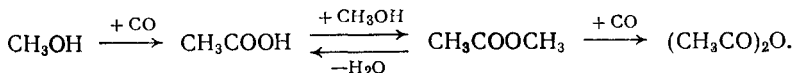
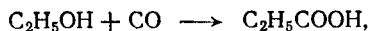
1 — подогреватель; 2 — реактор; 3 — холодильник; 4, 6, 11 — сепараторы; 5 — дроссельный вентиль; 7 — насосы; 8, 12, 13 — ректификационные колонны; 9 — кипятильники; 10 — дефлегматоры

Жидкая реакционная масса дросселируется в вентиле 5, за счет чего происходит ее частичное испарение и охлаждение. В сепараторе 6 отделяют жидкость от пара и первую возвращают в реактор насосом 7. Таким образом, отвод тепла реакции осуществляется только за счет испарения части жидкости и ее дросселирования, дополнительное регулирование температуры проводят, изменяя температуру поступающего метанола.

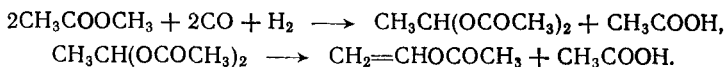
Пары из сепаратора 6 поступают в колонну 8 с кипятильником 9. В ней отгоняют летучие продукты, которые конденсируются в аппарате 10, и конденсат разделяется на две жидкие фазы в сепараторе 11. Верхняя фаза, представляющая собой водный раствор, служит флегмой колонны 8, а тяжелая фаза, состоящая в основном из CH_3I , возвращается насосом в реактор. Из средней части колонны 8 отбирают сырую уксусную кислоту, а кубовую жидкость возвращают в сепаратор 6.

Сырая уксусная кислота поступает в колонну обезвоживания 12. Кроме того, уксусная кислота освобождается от HI , для облегчения чего на одну из тарелок подается метанол, дающий с HI летучий CH_3I . Отогнавшуюся смесь возвращают насосом в реактор. Кубовая жидкость колонны 12 закачивается в среднюю часть ректификационной колонны 13, в которой отгоняется технически чистая уксусная кислота. Кубовый остаток этой колонны отправляют на сжигание.

Кроме синтеза уксусной кислоты реакция карбонилирования успешно применена для получения из этанола пропионовой кислоты и из метанола — уксусного ангидрида:

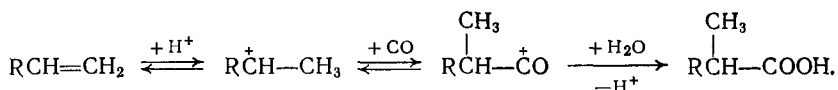


Восстановительным карбонилированием метилацетата можно получить этилидендиацетат и из него — винилацетат:

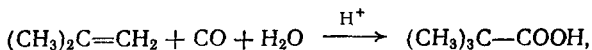


Последние синтезы на 30—40 % экономичнее традиционных. Они катализируются теми же комплексами металлов в присутствии иодидных промоторов. Восстановительным карбонилированием метанола или метилацетата можно получить, кроме того, ацетальдегид, этанол, этилацетат, а окислительным карбонилированием — диметилкарбонат и диметилноксалат. Однако эти процессы пока еще характеризуются недостаточным выходом продуктов, жесткими условиями синтеза и недостаточной активностью предложенных катализаторов.

Процессы, катализируемые кислотами. Кислотный катализ реакций оксида углерода получил практическое значение главным образом для синтеза карбоновых кислот из олефинов. Механизм реакции состоит в предварительном протонировании олефина кислотой с образованием карбокатиона, его взаимодействия с СО с получением ацилкатиона и реакции последнего с водой с образованием карбоновой кислоты:



Присоединение водорода и карбоксильной группы по двойной связи при кислотном катализе всегда протекает по правилу Марковникова. Вследствие этого только из этилена получается пропионовая кислота, а из его гомологов — α -метилпроизводные кислот. Особый интерес данный метод представляет для синтеза неокислот из изоолефинов, оксида углерода и воды. Например, из изобутена можно получить *триметилуксусную кислоту*



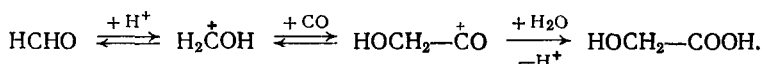
а из димера или тримера пропилена — неокислоты C_7 — C_{10} . Неокислоты и их соли обладают необычно высокой растворимостью и вязкостью по сравнению с другими жирными кислотами, а их сложные эфиры — высокой стабильностью к гидролизу, что обеспечило им большое применение в ряде отраслей промышленности.

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

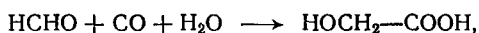
Синтез неокислот в жидкой фазе и относительно мягких условиях был впервые осуществлен с концентрированной сер-

ной кислотой (реакция Коха) и получил промышленное применение в ряде стран. Процесс складывается из двух стадий. На первой через 95—100 %-ю серную кислоту пропускают олефин и СО при 0—50°C и 2—10 МПа, и образуется ацилсерная кислота RCOOSO_2OH . Основные условия для успешного проведения этой стадии — применение избытка кислоты и оксида углерода по отношению к олефину. На второй стадии обрабатывают полученный раствор водой, при этом происходит гидролиз ацилсерной кислоты и образование неокислоты. Последнюю отделяют от серной кислоты отстаиванием, промывают водой и перегоняют. Предложены и другие кислотные катализаторы, имеющие меньшее изомеризирующее действие, например HF , $\text{HF} \cdot \text{BF}_3$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$.

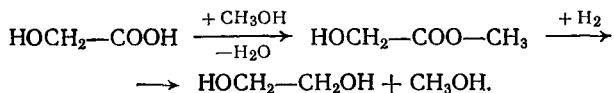
Кроме синтеза неокислот из олефинов кислотный катализ реакций оксида углерода применяют для получения α -гидроксикислот из альдегидов:



Реакцию проводят в жидкой фазе, барботируя оксид углерода через смесь альдегида, воды и α -гидроксикислоты. В жидкости растворяют $\approx 3\%$ (мол.) серной кислоты (по отношению к альдегиду) и проводят процесс при 200°C и ≈ 70 МПа. Этим путем в США в крупном масштабе из формалина получают *гликолевую кислоту*

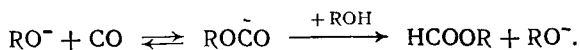


которая служит промежуточным продуктом в синтезе этиленгликоля. Кислоту этерифицируют метанолом обычным методом, а эфир гидрируют над медьхромоксидным катализатором:



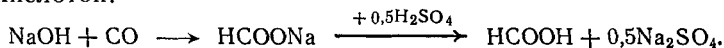
Данный метод синтеза этиленгликоля основан на наиболее дешевом углеводороде — метане (метан \rightarrow синтез-газ \rightarrow метанол \rightarrow формальдегид \rightarrow гликолевая кислота \rightarrow эфир \rightarrow этиленгликоль). Однако по сравнению с обычным способом получения этиленгликоля через оксид этилена такой метод является слишком многостадийным и не имеет каких-либо преимуществ.

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



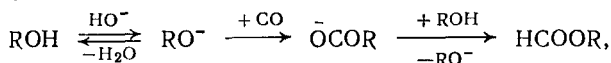
Со щелочью та же реакция ведет к образованию муравьиной кислоты, которая связывает щелочь в виде соли, вследствие чего требуется стехиометрическое количество основания.

Муравьиная кислота HCOOH является одним из важных продуктов основного органического синтеза. Она представляет собой жидкость (т. кип. $100,3^\circ\text{C}$), неограниченно смешивающуюся с водой. Получают ее из гидроксида натрия и оксида углерода с последующим разложением формиата натрия серной кислотой:



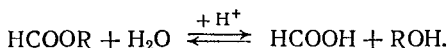
Первую стадию проводили раньше с твердой щелочью в аппаратах со скребковыми мешалками. В дальнейшем было найдено, что при $160\text{--}200^\circ\text{C}$ и $1,2\text{--}1,5$ МПа оксид углерода хорошо реагирует с $25\text{--}30\%$ -й щелочью в более простых аппаратах барботажного типа. Полученный раствор формиата натрия упаривают и выделяют сухую соль.

Наиболее выгодный путь получения муравьиной кислоты, ее сложных эфиров и других производных включает в качестве первой стадии синтез эфиров из CO и спиртов при катализе щелочами:

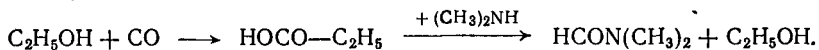


так как в этом случае требуется только каталитическое количество щелочи. Метил- и этилформиат получают при $90\text{--}110^\circ\text{C}$ и ≈ 3 МПа путем барботирования CO через спирт, содержащий $1\text{--}2\%$ алкоголята или щелочи

Новый метод производства муравьиной кислоты — это гидролиз метил- или этилформиата при кислотном катализе реакции:



Известно, что из формиатов под действием диметиламина получают диметилформамид. Предложено проводить этот синтез в одну стадию, обрабатывая диметиламин оксидом углерода в присутствии небольшого количества спирта и его алкоголята:



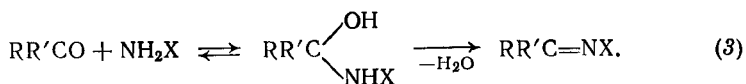
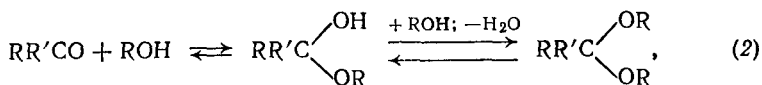
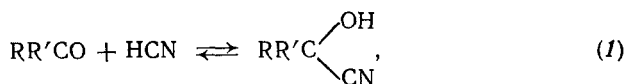
Описанные методы привели к существенному усовершенствованию синтезов муравьиной кислоты и ее производных

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 путем можно синтезировать мономеры и исходные вещества для получения полимерных материалов (дифенилолпропан, пентаэритрит и другие многоатомные спирты, изопрен, капролактан), промежуточные продукты органического синтеза (высшие спирты, альдегиды и кетоны), растворители (оксоланы, изобутилметилкетон) и многие другие ценные продукты.

О масштабах синтеза некоторых из перечисленных продуктов можно судить по их производству в США: капролактан — свыше 500 тыс. т, 2-этилгексанол — около 300 тыс. т, дифенилолпропан — 350 тыс. т, пентаэритрит — около 70 тыс. т, изобутилметилкетон — свыше 100 тыс. т.

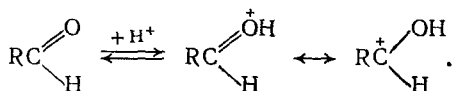
Взаимодействие альдегидов и кетонов с различными веществами в зависимости от условий может остановиться на стадии присоединения этих веществ по карбонильной группе (1), сопровождаться дальнейшей конденсацией со второй молекулой реагента и отщеплением воды, как, например, при образовании ацеталей (2) или завершиться внутримолекулярной дегидратацией, что особенно характерно для реакций с азотсодержащими основаниями (3):



Важнейшие из этих процессов можно свести к двум основным типам.

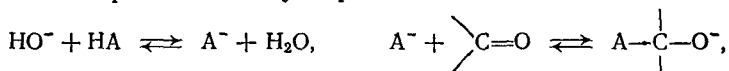
1. Реакции альдегидов и кетонов с различными основаниями; к ним относятся соединения с неподеленными электронными

парами на гетероатоме (азотсодержащие основания, спирты) и π -электронными системами (олефины, ароматические соединения). Активирование карбонильной группы в этом случае достигается чаще всего при помощи протонных кислот (серной, соляной). Они протонируют кислородный атом карбонильной группы, вызывая появление частичного положительного заряда на атоме углерода и в итоге — образование карбокатиона:

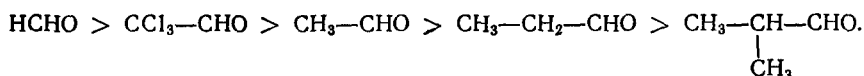


Карбокатион способен к прямой атаке другой молекулы, имеющей избыточную электронную плотность; этим и обусловлено протекание конденсации карбонильных соединений с ароматическими веществами, олефинами и т. д.

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 щелочами и вообще основаниями, превращающими кислотный реагент в сопряженное ему основание, которое становится сильным нуклеофилом, способным к прямой атаке карбонильного углерода:



Реакционная способность карбонильных соединений во всех рассмотренных превращениях зависит от степени поляризации карбонильной группы, т. е. от величины частичного положительного заряда на углеродном атоме. Поскольку алкильные группы оказывают положительный индукционный эффект, они в некоторой степени нейтрализуют этот заряд. Следовательно, у альдегидов удлинение и разветвление алкильной группы ведет к снижению реакционной способности, а введение в нее атомов хлора — к ее повышению:



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

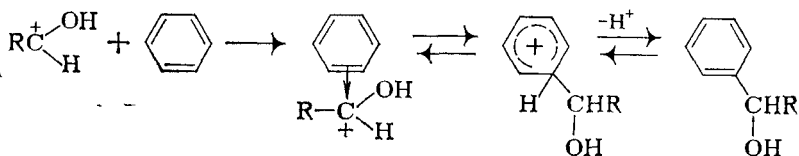


Результат и условия реакции зависят, конечно, и от активности компонента, атакующего карбонильную группу.

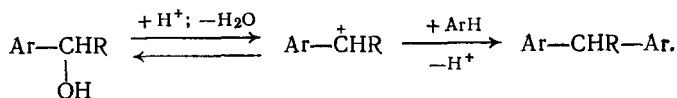
Все реакции конденсации по карбонильной группе экзотермичны, но по величине теплового эффекта их можно разделить на две большие группы. К первой относятся сильно экзотермические и практически необратимые реакции конденсации карбонильных соединений с ароматическими веществами и олефинами (тепловой эффект 104—106 кДж/моль). Ко второй принадлежат обратимые реакции образования ацеталей и циангидринов, собственно реакции альдольной конденсации и реакции с азотсодержащими основаниями. Стадия присоединения в этих обратимых реакциях имеет сравнительно небольшой тепловой эффект (21—63 кДж/моль), но из-за последующих реакций конденсации или дегидратации он может значительно изменяться в ту или другую сторону, определяя равновесные отношения суммарного процесса. Обычно равновесие значительно смещается вправо, когда за присоединением следует дегидратация или когда образуются сравнительно стабильные вещества с пяти-шестичленными циклами.

КОНДЕНСАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Реакции альдегидов и кетонов с ароматическими соединениями имеют много сходства с реакциями алкилирования и тоже принадлежат к реакциям электрофильного замещения. Обычными катализаторами являются протонные кислоты (серная, сульфокислоты, хлорид водорода, катионообменные смолы), которые переводят карбонильные соединения в положительно заряженный ион, атакующий далее ароматическое ядро через промежуточное образование π - и σ -комплексов:

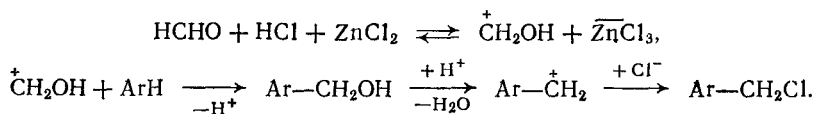


Образовавшийся ароматический спирт в условиях кислотного катализа реагирует дальше по типу процессов алкилирования спиртами и дает диарилалкан:

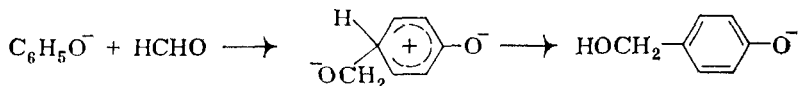


Применение апротонных кислот в качестве катализаторов менее эффективно, поскольку они разлагаются выделяющейся водой. Однако при хлорметилировании нередко используют про-

тонную кислоту (HCl) в сочетании с хлоридом цинка, что повышает кислотность системы:



Реакционная способность карбонильных и ароматических соединений изменяется в данных процессах в обычном порядке. Галогенбензолы еще способны к этим превращениям, но ароматические вещества с более электроотрицательными группами в реакцию не вступают. Наоборот, фенол взаимодействует с реакционно-способными 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:

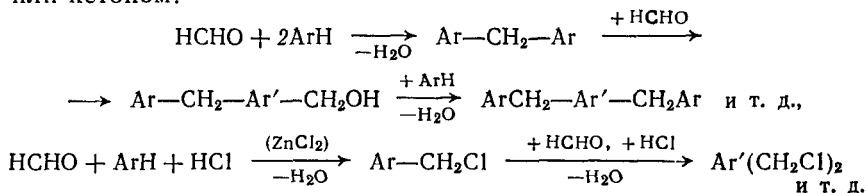


На таких реакциях фенолов основано получение фенолоальдегидных полимеров.

Кинетика этих реакций при кислотном катализе описывается уравнением $r = k a_{\text{H}^+} [\text{ArH}] [\text{НСНО}]$, показывающим, что самой медленной стадией является взаимодействие молекулы альдегида, активированной протоном, с ароматическим соединением.

Ориентация вступающей группы такая же, как и при других процессах электрофильного замещения в ядро: с хлорбензолом, фенолом и алкилбензолами получают главным образом *пара*-изомеры с небольшой примесью *орто*-замещенного соединения.

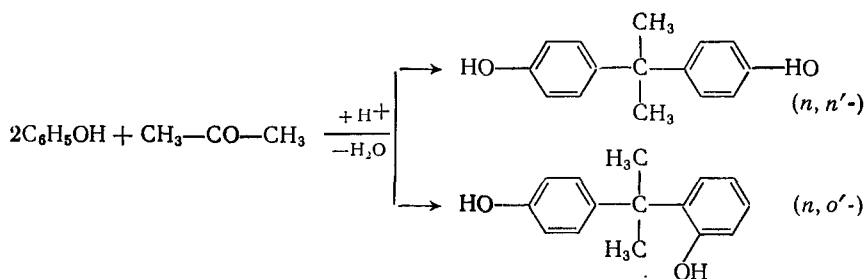
Побочными продуктами конденсации карбонильных соединений с ароматическими всегда оказываются ди- и полизамещенные производные, поскольку первоначально образовавшиеся соединения способны к дальнейшему взаимодействию с альдегидом или кетоном:



Для уменьшения выхода этих веществ нужно применять избыток ароматического соединения против стехиометрического.

Производство дифенилолпропана. Дифенилолпропан, или *диан*, представляет собой смесь *n,n'*-, *n,o'*- и небольшого количества *o,o'*-бис-2,2-гидроксифенилпропанов. Он применяется для получения поликарбонатов и эпоксидных полимеров, а в мень-

шем количестве — для получения фенолоформальдегидных лаков. Получают его конденсацией фенола с ацетоном при катализе кислотами:



Образуются и многочисленные побочные продукты: окись мезитила $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH—CO—CH}_3$ (за счет конденсации ацетона), изопропенилфенол $\text{HO—C}_6\text{H}_4\text{—C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (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.

Первоначально синтез дифенилолпропана был реализован при 30—40°C с 70—76 % -й серной кислотой в качестве катализатора и с тиогликолевой кислотой как промотора. Необходимость избытка серной кислоты (из-за разбавления образующейся водой) и ее регенерации, побочное сульфирование фенолов и образование большого количества токсичных сточных вод сделали этот метод неперспективным.

Значительное применение в качестве катализатора нашел безводный хлорид водорода — также в присутствии промоторов, которыми кроме тиогликолевой кислоты могут служить меркаптаны и H_2S . Синтез ведут при 50—60°C, насыщая смесь фенола с ацетоном безводным хлоридом водорода, вместе с которым вводят и промотор. Этот метод имеет большие преимущества перед сернокислотным, но тоже связан со значительной коррозией аппаратуры и образованием кислотных сточных вод.

В качестве катализаторов применяют также сульфокатиониты, активность которых растет при их предварительной подсушке. Выход дифенилолпропана увеличивается при росте мольного отношения фенола к ацетону (от 1 : 1 до 5 : 1), температуры (от 60 до 90°C) и времени реакции (от 0,5 до 3 ч), но два последних параметра ведут к повышению выхода побочных веществ и снижению селективности. Как и при катализе H_2SO_4 и HCl , на активность катионита существенно влияют промоторы. Предложено вводить меркаптогруппы в сульфокатионит или добавлять в небольшом количестве меркаптаны в исходное сырье.

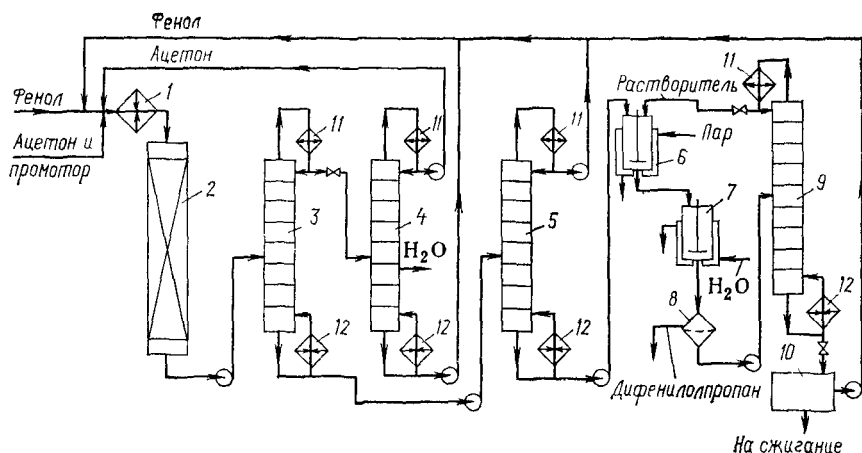


Рис 158 Технологическая схема получения дифенилолпропана

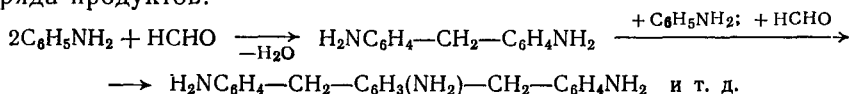
1 — паровой подогреватель 2 — реактор 3—5 — ректификационные колонны, 6 — аппарат для растворения 7 — кристаллизатор 8 — центрифуга, 10 — блок обработки остатка 11 — дефлегматоры 12 — кипятильники

Технологическая схема получения дифенилолпропана на сульфокатионите изображена на рис 158. Фенол и ацетон (мольное отношение 5 : 1) смешивают с меркаптаном и подогревают в паровом подогревателе 1 до 75°C. Смесь поступает в верхнюю часть реактора 2, представляющего собой колонну, заполненную катионитом. Реагенты подают с такой скоростью, чтобы время пребывания жидкости в аппарате составляло 1 ч. Полученную массу направляют в ректификационную колонну 3, где отгоняется легкая фракция, содержащая кроме промотора непревращенный ацетон, воду и часть фенола. В системе ректификационных колонн 4 (на схеме показана одна) из этой фракции отгоняют ацетон (плюс промотор) и воду, оставляя в кубе фенол. Воду выводят на очистку, а 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 дифенилолпропана на центрифуге 8.

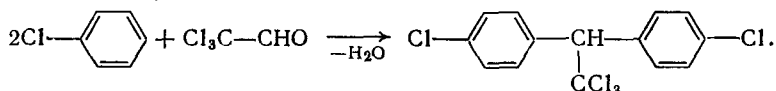
Из маточного раствора в ректификационной колонне 9 регенерируют растворитель, возвращаемый на стадию перекристаллизации. Остаток от регенерации растворителя еще содержит значительное количество дифенилолпропана и побочных веществ (изопропенилфенол), способных к образованию дифенилолпропана. Поэтому часть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

Получение диаминодифенилметанов. Конденсация формальдегида с анилином приводит к последовательному образованию ряда продуктов:



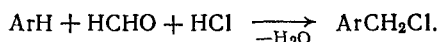
Состав смеси зависит от мольного соотношения формальдегида к анилину. Реакцию проводят, нагревая формалин с анилином, и получают смесь главным образом диаминодифенилметана и триамина. Ее применяют для получения ди- и тризоцианата.

Получение ДДТ. Это вещество, являющееся по своей структуре дихлорфенилтрихлорметилметаном, получают конденсацией хлорбензола с хлоралем (трихлорацетальдегидом) при катализе концентрированной серной кислотой или олеумом:

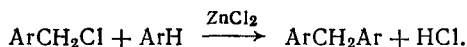


Долгое время ДДТ был основным инсектицидом, широко применяемым в быту и сельском хозяйстве для борьбы с вредными насекомыми. В настоящее время его использование ограничено вследствие довольно высокой токсичности, способности долго удерживаться на обработанной почве и накапливаться в организме животных, птиц и человека. Во многих странах, в том числе и в СССР, его применение запрещено.

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



Хлорметилирование до недавнего времени проводили в присутствии хлорида цинка и иногда — тетрахлорида олова. Эти же катализаторы используют и теперь для менее реакционно-способных соединений или в специальных случаях. Однако они вызывают побочную конденсацию хлорметилированного соединения с исходным веществом, приводящую к образованию диарилметанов:

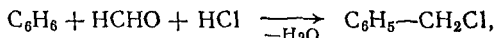


Это ограничивает выбор температуры, которая при катализе хлоридом цинка не должна превышать 50—60°C.

Установлено, что хлорметилирование более реакционно-способных 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 при таком варианте не наблюдается, так как протонные кислоты не катализируют конденсацию хлорпроизводных с ароматическими

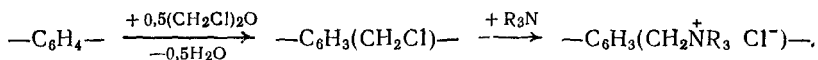
соединениями. Благодаря повышению выхода целевого продукта и отсутствию необходимости в дополнительном катализаторе процесс становится значительно более экономичным.

Хлорметилированием бензола в присутствии солянокислого раствора ZnCl_2 в промышленности получают *бензилхлорид*:



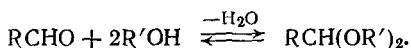
но этот способ менее выгоден, чем хлорирование толуола (глава 2).

Реакция хлорметилирования используется для получения анионообменных смол. Для этого хлорметильную группу вводят в сшитый сополимер, содержащий ароматические ядра, и затем замещают атом хлора на четвертичную аммониевую группу:

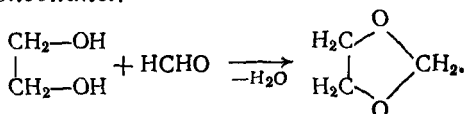


СИНТЕЗ АЦЕТАЛЕЙ И РЕАКЦИЯ ПРИНСА. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОПРЕНА

Синтез ацеталей. *Полуацетали* $\text{RCH}(\text{OH})\text{OR}'$ и *ацетали* $\text{RCH}(\text{OR}')_2$ часто образуются при синтезе альдегидов и их различных превращениях. Они получают, например, при взаимодействии спиртов с альдегидами, катализируемом HCl , H_2SO_4 или кислыми солями этих кислот по обратимой реакции, равновесие которой смещается при нагревании в сторону разложения ацеталя:



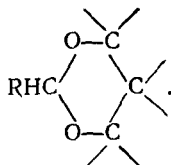
Значительно более стабильны циклические ацетали 1,2-гликолей — *1,3-диоксоланы*:



1,3-диоксолан

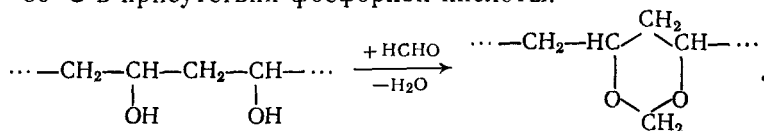
Их производят в промышленном масштабе, так как они являются хорошими растворителями эфиров целлюлозы.

Циклическими ацеталами 1,3-гликолей являются *1,3-диоксаны*:

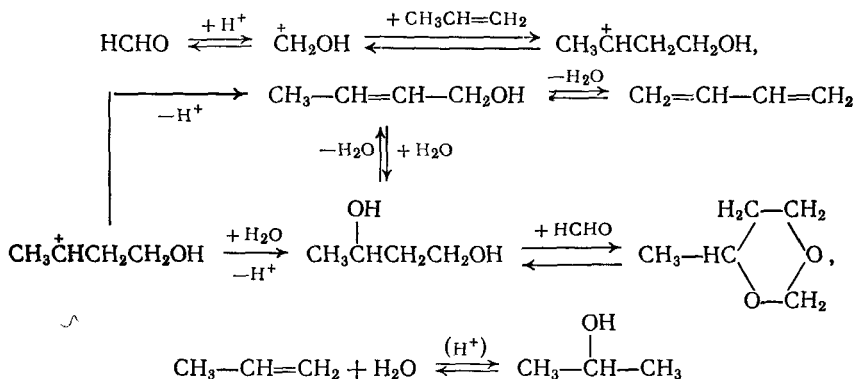


1,3-Диоксановые циклы содержатся в *поливинилацетатах*, представляющих собой важный класс полимеров — производных поливинилового спирта. Они получают при обработке поливини-

лового спирта формальдегидом или *n*-масляным альдегидом при 60—80 °С в присутствии фосфорной кислоты:



Реакция Принса. Конденсация альдегидов с олефинами, протекающая в присутствии катализаторов кислотного типа (реакция Принса), приобрела практическое значение для синтеза ряда веществ. В зависимости от условий проведения реакции получают главным образом производные 1,3-диоксана или 1,3-гликоли. Кроме того, побочно образуются ненасыщенные одноатомные спирты, насыщенные спирты (продукты гидратации исходных олефинов) и более сложные кислородсодержащие соединения. При повышении температуры может также происходить дегидратация гликоля и ненасыщенного спирта с получением диена. Образование всех этих веществ хорошо объясняет следующая схема:



1,3-Диоксаны являются главными продуктами конденсации при умеренных температурах (до 90—100 °С) и избытке формальдегида по отношению к олефину. Образованию 1,3-гликоля способствуют недостаток формальдегида и повышение температуры. Одновременно усиливается побочное образование ненасыщенных спиртов, а при еще более высокой температуре — диенов.

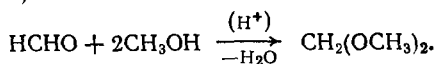
Реакционная способность олефинов изменяется так же, как и в других электрофильных реакциях. Этилен вступает в конденсацию с большим трудом, а легче всего реагирует изобутен, для которого достаточно температура 25—40 °С при 10—30 %-й концентрации серной кислоты (катализатор). Однако для интенсификации процесса и экономии кислоты в промышленных условиях поддерживают более высокую температуру (70—90 °С) и соответственно снижают концентрацию серной кислоты до 1,5 %. Для остальных олефинов требуются более жесткие

условия (например, для пропилена 100—115°C и 3—5 %-я H₂SO₄). Условия реакции ужесточаются и при переходе от формальдегида к менее реакционно-способному ацетальдегиду и к их высшим гомологам. Кроме серной кислоты предложено использовать и другие катализаторы — соляную, фосфорную и фосфорномолибденовую кислоты, хлорид цинка, фторид бора и т. д., однако промышленное значение получила только серная кислота.

Получение изопрена. Получаемые по реакции Принса 1,3-диоксаны и 1,3-гликоли имеют некоторое самостоятельное значение в качестве растворителей и промежуточных продуктов для синтеза пластификаторов, эмульгаторов и т. д. Но главное практическое значение эта реакция нашла для производства изопрена, технология которого была впервые разработана в Советском Союзе М. И. Фарберовым и М. С. Немцовым. В настоящее время изопрен этим путем получают и в других странах.

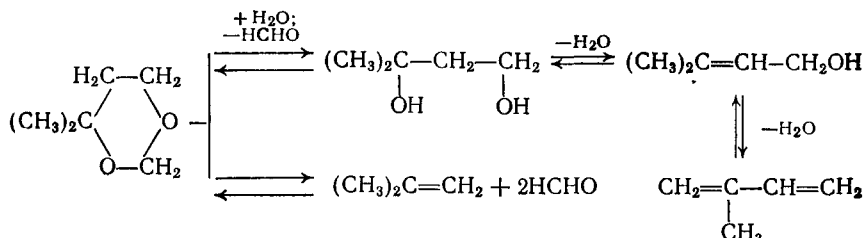
Первая стадия состоит в конденсации изобутена с формальдегидом в присутствии серной кислоты в качестве катализатора [1,0—1,5 % (масс.) по отношению к изобутену]. Мольное отношение C₄H₈:НСНО в исходной смеси составляет 0,73:1, причем в реакционной массе должен всегда находиться свободный формальдегид, чтобы препятствовать полимеризации изобутена. Последний можно применять в виде чистого изобутена или в смеси с бутанами; он может содержать *n*-бутены, которые менее реакционно-способны и остаются непревращенными. Формальдегид используют в виде 37 %-го водного раствора (формалин), который перед входом в реактор разбавляют рециркулятом. Процесс проводят при 85—95°C и 1,5—2 МПа, когда все реагенты находятся в жидком состоянии. Таким образом, реакционная масса представляет собой жидкую двухфазную систему, и интенсивность реакции во многом зависит от развития поверхности контакта фаз. Реакцию обычно доводят до степени конверсии изобутена и формальдегида 85—90 %.

Основными продуктами в этих условиях являются 4,4-диметил-1,3-диоксан (селективность 66—68 % по изобутену и 80—83 % по формальдегиду), *трет*-бутанол (выход по изобутену около 15 %) и 3-метилбутандиол-1,3 (5—7,5 %). Кроме того, получают изомерные ненасыщенные спирты и 5-метилдигидропиран-5,6, образующийся путем замыкания цикла. За счет наличия в формалине метанола последний также находится в реакционной массе и частично дает с формальдегидом метилаль (диметоксиметан).



Вторая стадия состоит в каталитическом гидролизе и дегидратации 4,4-диметилдиоксана-1,3 в изопрен. Одновременно протекает побочная реакция его разложения на изобутен и

формальдегид, обратная синтезу диоксана:



В изопрен способны превращаться и другие продукты первой стадии — ненасыщенные спирты и диол, которые целесообразно направлять на дегидратацию вместе с диоксаном, чтобы повысить суммарный выход изопрена.

Для второй стадии процесса предложены разные гетерогенные катализаторы кислотного типа (фосфорная кислота на носителях, фосфаты, силикагель и др.), причем реакцию осуществляют в газовой фазе при 250—400 °С. Для компенсации эндотермичности реакции разбавляют диоксан перегретым водяным паром, который служит аккумулятором тепла и, кроме того, способствует повышению селективности реакции. Степень конверсии диоксана на этой стадии составляет $\approx 90\%$ при селективности по изопрену 83—84 % (остальное — главным образом изобутен, немного метилмасляного альдегида и других высококипящих веществ).

Технология двухстадийного синтеза изопрена. Упрощенная технологическая схема получения изопрена из изобутиеновой фракции и формальдегида изображена на рис. 159. Первую стадию проводят в двух трубчатых реакторах 1 и 2, охлаждаемых водой. Изобутиеновая фракция и разбавленный рециркулятором водный раствор формальдегида движутся в них противотоком: более тяжелый, водный слой опускается вниз, а легкий, углеводородный поднимается вверх, причем диспергирование жидкостей позволяет создать большую поверхность контакта фаз. Верхние и нижние части этих реакторов работают как сепараторы, в которых отделяются соответственно углеводородный и водный слои. В первый переходят почти полностью диоксан и ненасыщенные спирты, во втором слое остаются непревращенный формальдегид, часть метанола и диола.

Водный слой из нижней части реактора 2 нейтрализуют щелочью и отгоняют из него в колонне 3 все летучие вещества, которые объединяют с углеводородным слоем. Затем в колонне 7 из кубового остатка колонны 3 и рециркулирующего формалина со второй стадии процесса отгоняют разбавленный водный раствор формальдегида, отделяя его от тяжелых остатков. Этот раствор возвращают на реакцию, добавляя к нему свежий формалин.

Углеводородный слой с верха реактора 1 и легкий погон ректификации водного слоя объединяют и обрабатывают в

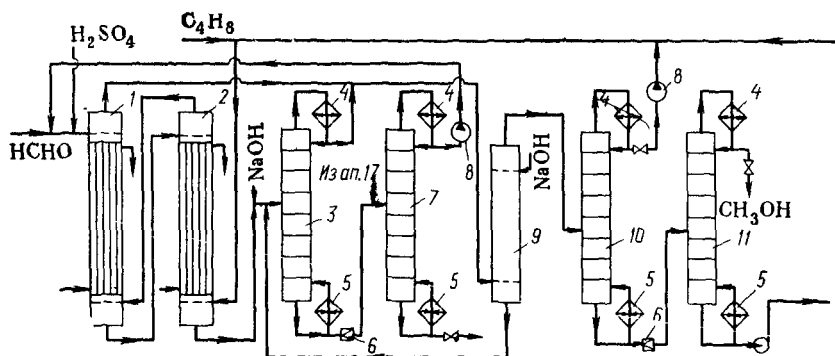
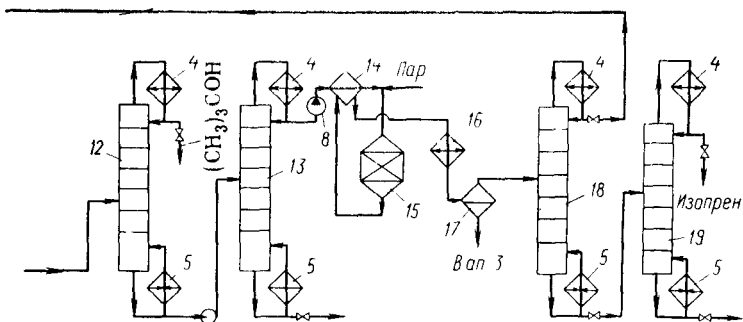


Рис. 159. Технологическая схема получения изопрена из изобутена и HCHO . 1, 2 — реакторы I стадии; 3, 7, 10—13, 18, 19 — ректификационные колонны; 4 — дегазатор; 14 — теплообменник; 15 — реактор II стадии; 16 — холодильник; 17 — сепаратор

нейтрализаторе 9 движущимся противотоком водным раствором щелочи, который после этого смешивают с водным слоем, выходящим из реактора 2, подавая на совместную переработку, описанную выше. Из промывного углеводородного слоя в колонне 10 отгоняют непревращенный изобутен, возвращая его на реакцию (при использовании фракции, содержащей бутаны и n -бутены, во избежание их накопления в рециркуляте необходима дополнительная ректификация для «укрепления» изобутена). Затем в колонне 11 из продуктов реакции отгоняют более летучие метанол и метилацеталь, а в колонне 12 — трет-бутанол. Диоксан (вместе с ненасыщенными спиртами) отделяют в колонне 13 от тяжелого остатка и направляют на вторую стадию процесса.

Диоксан нагревают и испаряют в теплообменнике 14 за счет тепла горячей реакционной массы, смешивают с перегретым паром и подают в реактор 15 второй стадии (адиабатического типа со стационарным слоем гетерогенного катализатора). Реакционная смесь проходит через теплообменник 14, охлаждается и конденсируется в холодильнике 16; органический слой отделяется от водного в сепараторе 17. Водный слой, содержащий формальдегид, направляют в колонну 3 для совместной переработки с водными растворами, полученными после первой стадии реакции.

Органический слой с верха сепаратора 17 подают последовательно в две ректификационные колонны. В первой (18) отгоняют образовавшийся при разложении диоксана изобутен, который возвращают на первую стадию синтеза. Затем в колонне 19 отделяют изопрен от более высококипящего остатка (непревращенный диоксан и побочные продукты). Для окончательной очистки изопрен промывают водой, осушают азеотропной перегонкой и проводят заключительную ректификацию. На этих стадиях к нему во избежание полимеризации добавляют ингибитор.



формальдегида:

флегматы; 5 — кипятильники; 6 — дроссельные вентили; 8 — насосы, 9 — нейтрали-

Одностадийный синтез изопрена. При взаимодействии изобутена с формальдегидом (реакция Принса) при более высокой температуре в жидкой фазе наблюдается постепенное разложение 4,4-диметил-1,3-диоксана, ненасыщенных спиртов и диола с образованием изопрена. Это видно из рис. 160, на котором представлена зависимость выхода продуктов от времени реакции

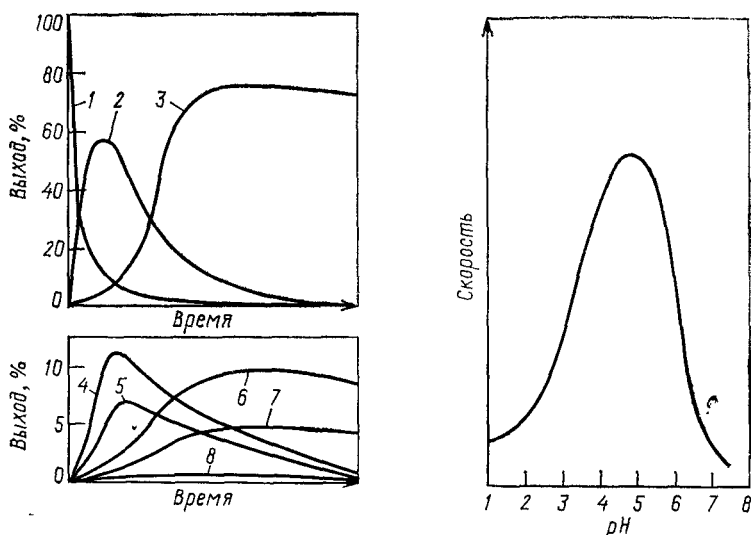
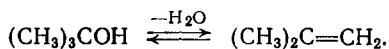


Рис. 160. Зависимость выхода продуктов реакции формальдегида с изобу-
геном от времени реакции:

1 — формальдегид; 2 — 4,4-диметилдиоксан-1,3; 3 — изопрен, 4 — 3-метилбутен-3 ол-1;
5 — 3-метилбутен-2 ол-1; 6 — 5-метилдигидропиран-5,6; 7 — трет-бутилметиловый эфир;
8 — 3-метилбутандиол-1,3

Рис. 161. Зависимость скорости реакции ацетона с гидроксиламином от pH
среды

при 160°C. На этой основе разработан одностадийный синтез изопрена в жидкой фазе при 150—160°C, ≈ 3 МПа и катализе водорастворимыми кислотами Льюиса. Кроме снижения числа аппаратов и капитальных затрат при одностадийном процессе легче решается проблема утилизации побочных продуктов, в том числе и *трет*-бутанола, который можно возвращать на реакцию, где он находится в равновесии с изобутиеном:

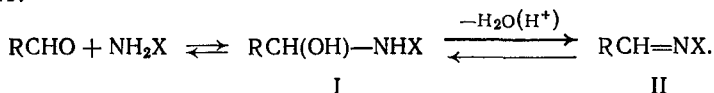


Предложено даже вместо изобутена использовать в качестве сырья *трет*-бутанол (полученный при извлечении изобутена из C_4 -фракции или при изобутиеном варианте эпексидирования пропилена).

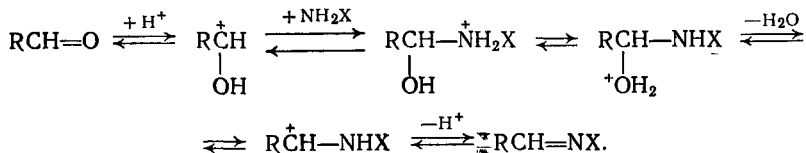
Другой вариант одностадийного синтеза изопрена состоит в гетерогенно-каталитической реакции в газовой фазе при 200—350°C. Сообщается о высокой селективности (до 80 % по формальдегиду и 90 % по изобутиену), снижении коррозии аппаратуры и высоком качестве получаемого изопрена.

КОНДЕНСАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ. ПОЛУЧЕНИЕ КАПРОЛАКТАМА

Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотсодержащими основаниями (аммиак, амины, гидроксилламин), обозначаемыми далее формулой NH_2X , протекает по крайней мере через две стадии. Первая стадия — присоединение по карбонильной группе с образованием алкилольного производного I, вторая — дегидратация алкилольного производного в азометиновое производное II:



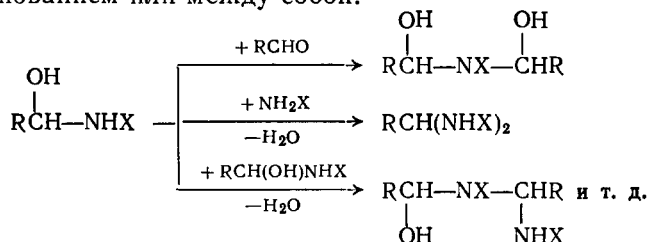
С наиболее реакционно-способным формальдегидом первая стадия не требует катализаторов, но вторая, как и другие реакции дегидратации, эффективно ускоряется кислотами, которые одновременно катализируют и первую стадию:



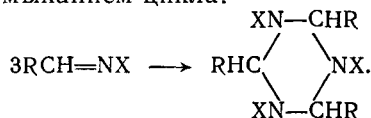
Кислотный катализатор оказывает и отрицательное действие, превращая часть азотсодержащего основания в соль, не способную к взаимодействию с карбонильным соединением вследствие насыщения неподеленной пары электронов на атоме азота. По этой причине зависимость скорости реакции от силы и концен-

трации кислоты-катализатора оказывается достаточно сложной. Обычно скорость вначале повышается при увеличении кислотности среды, но при некотором рН, характерном для каждого азотсодержащего основания, она достигает максимума и затем понижается (рис. 161). Максимум на кинетической кривой тем больше сдвинут вправо (т. е. в область меньшей кислотности), чем более сильным является азотсодержащее основание.

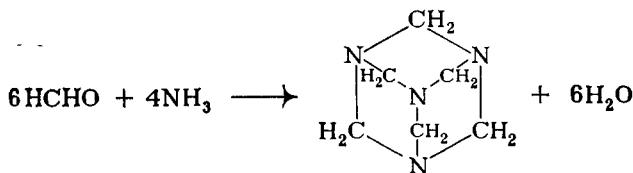
Взаимодействие карбонильных соединений с азотсодержащими основаниями часто не ограничивается рассмотренными стадиями. В зависимости от применяемых условий образующиеся на первой стадии продукты присоединения могут вступать в конденсацию со второй молекулой альдегида, с азотсодержащим основанием или между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



В свою очередь, азометиновые производные (II), образующиеся при дегидратации алкилольных производных (I), могут полимеризоваться с замыканием цикла:



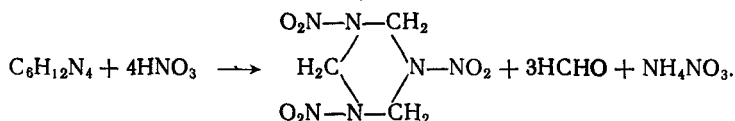
Продукты конденсации альдегидов с аммиаком и аминами. Гексаметиленetetрамин (уротропин) получается при конденсации формальдегида с аммиаком:



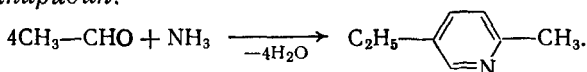
Реакцию проводят без катализаторов, смешивая формалин с водным раствором аммиака при охлаждении. Полученный раствор осветляют активным углем и выпаривают в вакууме до кашицеобразного состояния. После центрифугирования и сушки получают кристаллический уротропин, который для доведения до фармакопейной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

Гексаметиленetetрамин используется при получении фенолоальдегидных полимеров и как лекарственный препарат.

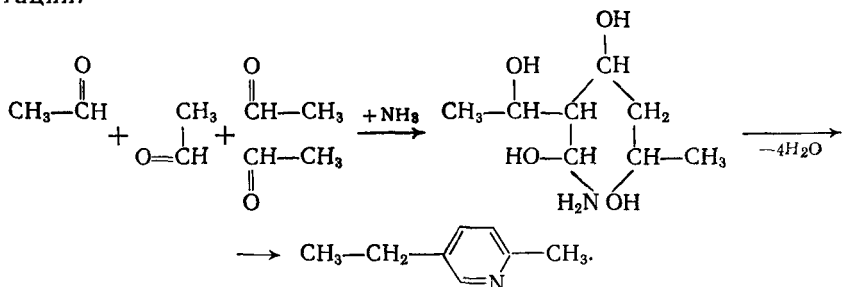
С азотной кислотой он дает взрывчатое вещество *гексоген*:



Конденсация ацетальдегида с аммиаком открыла новый путь синтеза сравнительно мало доступных *алкилпиридинов*, которые в коксохимической промышленности получают в недостаточном количестве. При нагревании паральдегида с избытком аммиака в жидкой фазе при 200—250°C, ≈ 5 МПа и катализе уксусной кислотой (в виде ацетата аммония) образуется *2-метил-5-этилпиридин*:



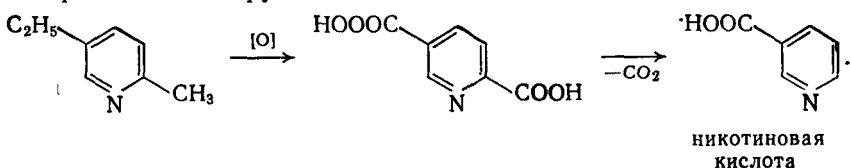
Результат реакции обусловлен одновременно протекающими процессами альдольной конденсации, аммонолиза и дегидратации:



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.

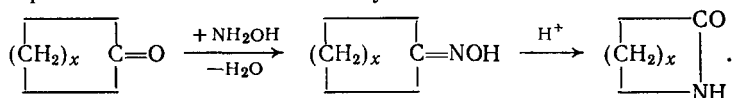
2-Метил-5-этилпиридин производят этим путем в промышленном масштабе. Его дегидрированием, аналогичным описанному ранее для превращения этилбензола в стирол, получают *5-винил-2-метилпиридин* (глава 7).

Окислением 2-метил-5-этилпиридина получают *никотиновую кислоту* (3-пиридинкарбоновую), которая является одним из важных витаминов. При окислении происходит элиминирование 2-карбоксильной группы:



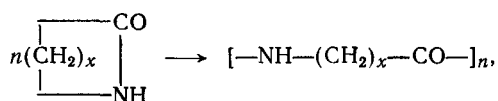
Производство капролактама и других лактамов

Важнейшим промышленным применением реакций конденсации кетонов с азотсодержащими основаниями является производство оксимов (из циклоалканонов и гидроксилamina), перегруппировывающихся по Бекману в лактамы:



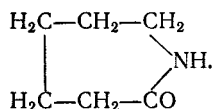
Лактамы являются внутренними (циклическими) амидами аминокислот; их называют по соответствующей карбоновой кислоте: C_5 — валеролактam, C_6 — капролактam, C_7 — энантолактam и т. д.

При полимеризации лактамов, идущей с раскрытием цикла, получают наиболее распространенные виды полиамидов



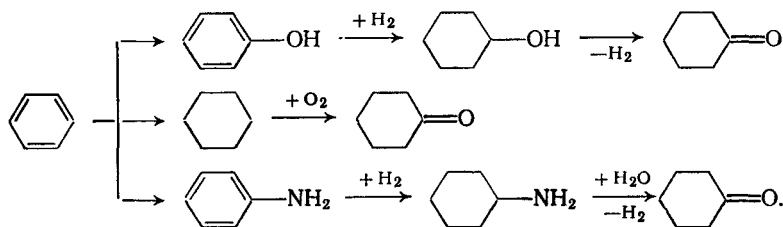
которые называют по числу углеродных атомов в лактаме (найлон 5, найлон 6 и т. д.) или по карбоновой кислоте (капрон, поликапроамид).

Из них наибольшее значение имеет *капролактam*:



Он представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (г. пл. 70°C ; т. кип. 139°C при $\approx 1,6$ кПа), хорошо растворимое в воде и органических растворителях. Из него вырабатывают капроновое волокно, обладающее превосходными физико-механическими характеристиками и широко применяемое для изготовления различных изделий технического назначения и народного потребления.

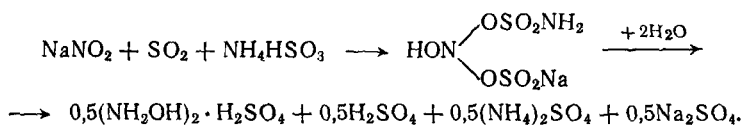
Наиболее важные методы получения капролактама и других лактамов основаны на переработке соответствующих циклоанов путем их оксимирования и бекмановской перегруппировки и различаются только методом получения кетона. Так, при синтезе капролактама циклогексанон получают из бензола через фенол, циклогексан или анилин:



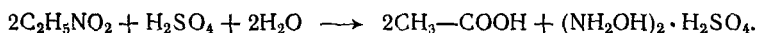
Впервые производство капролактама было осуществлено из фенола, но теперь его чаще получают из циклогексана, что снижает число производственных стадий и капиталовложения. Так, если принять себестоимость капролактама, полученного из фенола, за 100, то для капролактама, синтезированного из анилина и циклогексана, себестоимость равна соответственно 135 и 85.

Способ получения лактамов через циклоалканы является общим для других лактамов; методы синтеза соответствующих циклоалканонов были рассмотрены в главе 4.

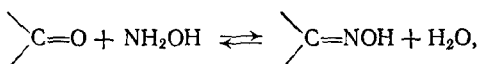
Получение оксимов из кетонов. Стадия производства оксимов из циклоалканонов (реакция оксимирования) состоит в их обработке гидроксиламином при катализе кислотами. Для этого применяют водный раствор сульфата гидроксиламина, содержащий 4—5 % NH_2OH . Его получали двумя основными методами — восстановлением солей азотистой кислоты или из нитроалканов. По первому способу нитриты восстанавливают диоксидом серы и гидросульфитом аммония:



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



Сама реакция оксимирования обратима



причем ее равновесие из-за высокой основности гидроксиламина смещается вправо при снижении кислотности среды. Последняя влияет и на скорость реакции, которая имеет максимальное значение при pH 4 ÷ 5. Из-за высокой скорости химической реакции и гетерофазности процесса на него влияют диффузионные факторы, что требует интенсивного перемешивания смеси. Для более полного превращения кетона применяют избыток гидроксиламина ($\approx 5\%$).

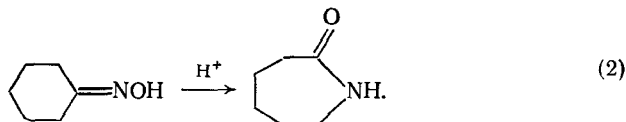
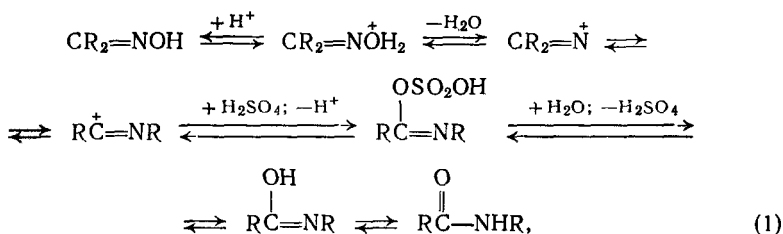
Основной побочной реакцией при оксимировании является образование продукта самоконденсации циклогексанона — 2-циклогексиденциклогексанона. Его выход растет с повышением температуры, концентрации циклогексанона и кислотности среды. По этой причине, а также с целью более полного превращения реагентов проводят оксимирование в две стадии. На

первой используют избыток циклогексанона по отношению к гидроксиламину и во избежание побочной конденсации кетона поддерживают температуру $\approx 40^\circ\text{C}$. На второй стадии оксимируют остальной циклогексанон при избытке гидроксиламина, когда повышают температуру до $75\text{--}80^\circ\text{C}$, достаточную для предотвращения кристаллизации сырого оксима (т. крист. этого вещества в чистом виде $88,6^\circ\text{C}$). Выход оксима при указанных условиях превышает 99 %.

Другие оксимы циклоалканонов получают аналогично.

Бекмановская перегруппировка оксимов в лактамы. Бекмановская перегруппировка оксимов в замещенные амиды кислот протекает в присутствии сильных минеральных кислот, из которых наибольшее применение нашел 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 ведет к лактамам, например к образованию капролактама из циклогексаноноксида (2):



Реакция сильно экзотермична ($-\Delta H^\circ = 235$ кДж/моль), и ее скорость растет с повышением кислотности и температуры. С кислотами, содержащими воду, происходит нежелательный процесс гидролиза оксимов в кетоны и лактамов в аминокислоты. При этом воду (4—5 %) вводят в смесь с сырым оксимом; но требует применения 20 %-го олеума в таком количестве, чтобы обеспечить в перегруппированном продукте содержание избыточного SO_3 около 1,5 %. Для снижения расхода олеума предлагается осушать оксим или проводить оксимирование в органическом растворителе, чтобы вводить на перегруппировку безводный продукт.

Перегруппировку ведут при $\approx 125^\circ\text{C}$, когда процесс протекает очень быстро и может сопровождаться выбросами реакционной смеси. Во избежание этого проводят реакцию в прогонно-циркуляционной системе с интенсивным перемешиванием и охлаждением смеси.

циклогексанона частично обработанным сульфатом гидроксиламина кроме вышесказанного имеет еще то преимущество, что избыточное количество кетона экстрагирует оксим из водно-сульфатного слоя, снижая потери оксима с сульфатом аммония. Дополнительно к этому 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—80 °С в 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 гидроксиламина. Реакционная масса перетекает из одного реактора в следующий, причем в каждый для регулирования рН среды добавляют аммиачную воду или газообразный аммиак (это необходимо для высвобождения из сульфата свободного гидроксиламина и постепенного снижения кислотности реакционной смеси).

Из последнего реактора второй стадии оксимирования выходит смесь, почти не содержащая кетона. Она расслаивается в сепараторе 5 на водно-сульфатный слой (содержащий непревращенный гидроксилмин и идущий на первую стадию оксимирования в реактор 1) и на сырой оксим, содержащий ≈ 5 % воды, немного сульфата аммония, циклогексанона и побочных продуктов. Его обычно без какой-либо очистки направляют на стадию перегруппировки.

Бекмановскую перегруппировку оксима проводят в реакторе 6 циклонного типа, снабженном циркуляционным насосом и мощным холодильником 7. Олеум вводят в циркулирующую смесь перед насосом, рециркулирующую жидкость — в тангенциальном направлении циклона, помещенного внутри реактора, а оксим — по его осевому направлению. Все это создает 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 °С, что достигается циркуляцией смеси через выносной холодильник 9. Нейтрализованная масса стекает в сепаратор 10, где водный сульфат аммония отделяют от так называемого лактамного масла. Лактам растворим в водном сульфате аммония, и во избежание потерь лактама проводят дополнительную его экстракцию из сульфата аммония органическим растворителем (на схеме не показано).

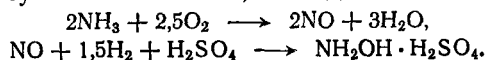
Полученное лактамное масло содержит 60—65 % лактама, 30—35 % воды, до 2 % сульфата аммония и примеси непревращенных реагентов и побочных продуктов. Дальнейшая задача

состоит в выделении капролактама высокой чистоты. Первая стадия — экстракция лактама органическим растворителем (бензол, толуол, трихлорэтилен) и реэкстракция из органического раствора водой, осуществляемые в экстракторах роторного типа. При использовании трихлорэтилена его подают в верхнюю часть экстрактора 11, а лактамное масло — в нижнюю. Воду вместе с растворенными в ней примесями удаляют с верха аппарата, а органический слой с низа экстрактора 11 направляют в реэкстрактор 12, где лактам растворяется в воде и отделяется от примесей, растворимых в трихлорэтилене. Последний выводят с низа реэкстрактора и направляют на регенерацию (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 кипяtilьников последующих колонн. Часть отгоняемой воды направляют на орошение колонн, а остальное выводят из системы. После выпаривания получается 95—97 % -й лактам. Заключительная стадия очистки — дистилляция, которую во избежание термического разложения лактама проводят в вакуумных роторно-пленочных испарителях. Вначале в испарителе 17 отгоняют воду, захватывающую с собой лактам. Эту легкую фракцию возвращают на стадию экстракции в аппарат 11 или на нейтрализацию в аппарат 8. Лактам из испарителя 17 поступает в испаритель 19, где чистый капролактaм отгоняют от тяжелого остатка. Последний еще содержит значительное количество капролактама, который отгоняют в дополнительном испарителе и возвращают в блок 13 химической очистки или в экстрактор 11 (на схеме не изображено).

Капролактамы получают с выходом 90—95 % по циклогексанону. Если цех полимеризации лактама находится рядом, то его транспортируют туда в виде расплава. В противном случае проводят кристаллизацию, получая твердое вещество.

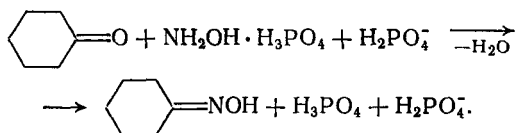
Усовершенствование метода. Изложенный способ получения капролактама имеет два главных недостатка: дорогостоящий синтез сульфата гидроксилaмина и расходование большого количества серной кислоты и аммиака с получением 4—5 т малоценного отхода сульфата аммония на 1 т капролактама. Крупным усовершенствованием явилась разработка нового способа получения гидроксилaминсульфата — каталитическим гидрированием оксидов азота (нитрозные газы). Их производят окислением аммиака, а гидрирование ведут в разбавленной серной кислоте в присутствии платины, осажденной на активном угле:



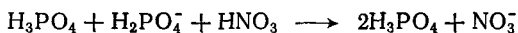
Сейчас происходит повсеместная замена прежнего способа синтеза гидроксиламинсульфата на новый, что существенно улучшает экономичность производства.

Большой интерес представляет гидроксиламинфосфатный метод получения капролактама, позволяющий снизить расход серной кислоты на 60 % с образованием только 1,8 т сульфата аммония на 1 т продукта. Суть метода в том, что, если для стадии окисмирования используют гидроксиламинфосфат, удастся осуществить рециркуляцию фосфатного «буфера» на синтез гидроксиламинфосфата, что при традиционном сульфатном варианте сделать невозможно.

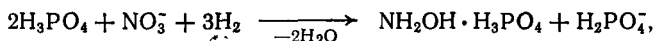
Окисмирование протекает при pH от 2 до 1 по реакции:



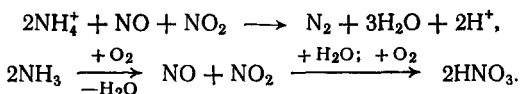
При этом оксим, в отличие от сернокислотной среды, можно извлечь из слабокислого раствора фосфатного «буфера» без нейтрализации смеси — экстракцией толуолом, в присутствии которого проводится окисмирование. Отделившийся раствор фосфатного «буфера» обрабатывают азотной кислотой:



и затем гидрируют водородом в присутствии палладия на активном угле с образованием гидроксиламинфосфата:



и вновь направляя раствор на окисмирование. При гидрировании, однако, побочно образуются азот и даже аммиак (в виде NH_4^+). Последний ведет к нарушению pH фосфатного «буфера», поэтому требуется удалять избыток ионов NH_4^+ . Это достигается обработкой раствора нитрозными газами, из которых получают и азотную кислоту, требуемую для синтеза гидроксил-аммина:



Блок-схема гидроксиламинфосфатного процесса изображена на рис. 163. Она состоит из неорганического и органического циклов, совмещенных в блоке 4 окисмирования. Из этого блока фосфатный «буфер» идет на отгонку избыточной воды в блок 5, затем в блок 2 для абсорбции нитрозных газов (там получается азотная кислота и удаляются избыточные ионы NH_4^+) и в блок 3 на гидрирование и возвращается на окисмирование.

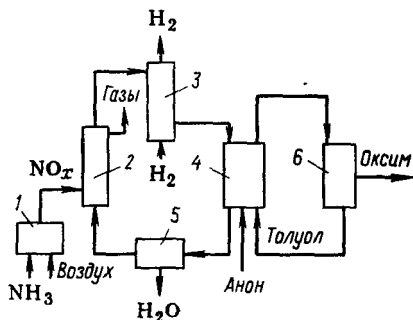


Рис. 163. Блок-схема гидроксиламинофосфатного метода оксимиrowания: 1 — окисление аммиака; 2 — абсорбция нитрозных газов; 3 — гидрирование; 4 — оксимиrowание; 5 — отпаривание; 6 — регенерация растворителя

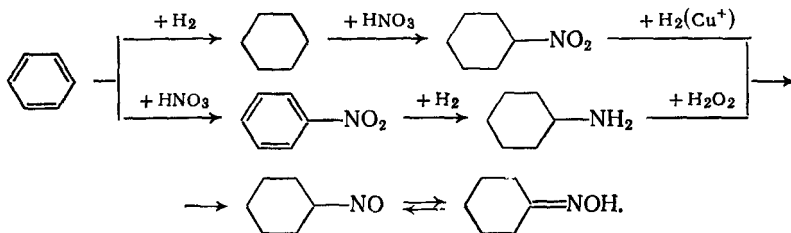
Органический цикл кроме оксимиrowания включает блок 6, где толуол отгоняют от оксима. Перегруппировку оксима в капролактамы проводят обычным методом, и только на этой

стадии требуется серная кислота или олеум и образуется отход сульфата аммония.

Полная ликвидация отходов сульфата аммония возможна (и частично реализована в промышленности) путем его сжигания или крекинга с образованием NH_3 , SO_2 и SO_3 , из которых полностью регенерируют серную кислоту (олеум) и частично аммиак.

Другие методы синтеза лактамов можно подразделить на две группы, в которых: 1) оксим получают, минуя стадию кетона; 2) лактам получают, минуя стадии кетонов и оксимов.

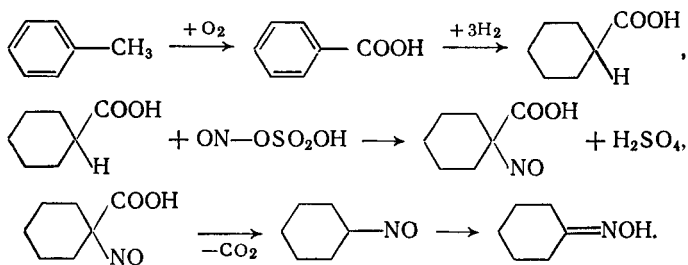
Реакции первой из этих групп так или иначе протекают через стадию нитрозосоединений, которые в алифатическом ряду изомерны оксимами и в кислой среде легко перегруппировываются в оксимы:



Практическое значение из процессов этой группы получили другие способы, связанные с прямым нитрозированием органических веществ.

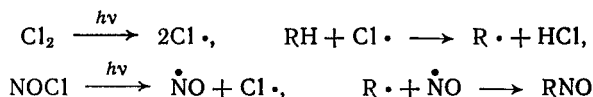
Один из них применим только для капролактама, причем исходным сырьем служит не бензол, а менее дефицитный толуол. Его окисляют в бензойную кислоту, которую гидрируют в циклогексанкарбоновую кислоту. Последнюю обрабатывают нитрозилсерной кислотой и олеумом при $100\text{--}140^\circ\text{C}$ и сразу получают капролактамы. Протекающие при этом реакции сводятся к тому, что сначала происходит нитрозирование циклогексанкарбоновой кислоты по третичному атому углерода, а затем карбоксильная группа при четвертичном атоме углерода

легко отщепляется и нитрозоциклогексан изомеризуется в оксим:

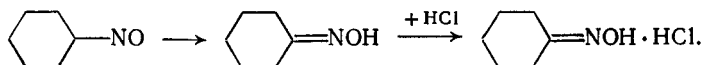


При действии олеума циклогексаноноксим перегруппировывается в капролактam, который получают с выходом 85—90 %.

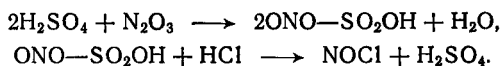
Еще больший интерес представляет метод фотохимического нитрозирования циклоалканов, являющийся общим для получения капролактама и других лактамов. Фотохимическое нитрозирование можно осуществить при 0—30°C смесью оксида азота с хлором или нитрозилхлоридом NOCl. При облучении реакционной массы протекает радикально-цепной процесс, причем зарождение цепи происходит путем гомолитического расщепления молекулы хлора или нитрозилхлорида:



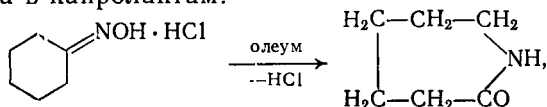
Образовавшийся нитрозоциклогексан немедленно перегруппировывается в циклогексаноноксим, который с хлоридом водорода дает циклогексаноноксимгидрохлорид:



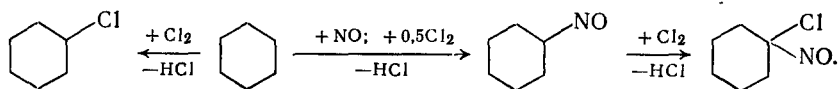
Необходимый нитрозилхлорид получают из газов окисления аммиака. При поглощении нитрозных газов серной кислотой образуется нитрозилсерная кислота, а при действии на нее хлорида водорода выделяется нитрозилхлорид:



Смесь газообразных нитрозилхлорида и хлорида водорода подают в реактор с ртутными лампами, в котором они барботируют через жидкий циклогексан. Циклогексаноноксимгидрохлорид отделяется прямо в реакторе в виде маслообразного слоя. При действии на него олеума происходит бекмановская перегруппировка в капролактam:

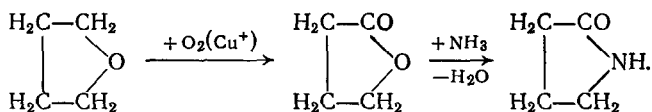


причем выделяющийся хлорид водорода можно снова использовать для производства нитрозилхлорида и циклогексаноноксими-гидрохлорида. Побочными продуктами являются хлорнитрозо-циклогексан и хлорциклогексан, образующиеся за счет фотохимического хлорирования:

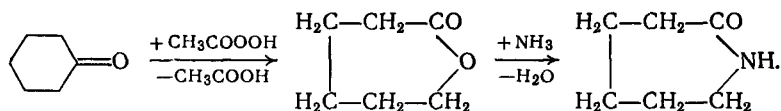


Для подавления этих реакций благоприятны низкая температура, избыток хлорида водорода и отвод циклогексаноноксими-гидрохлорида по мере его образования, а при нитрозировании смесью NO и Cl₂ важен избыток оксида азота по отношению к хлору (2,5:1). Выход циклогексаноноксими-гидрохлорида составляет 90—95 %. Благодаря высокому выходу целевого продукта, снижению числа производственных стадий и расхода серной кислоты этот метод, впервые разработанный в Японии, имеет большое практическое значение и реализован в некоторых странах.

Из второй группы методов синтеза лактамов, когда стадий получения кетонов и оксимов вообще нет, наибольший интерес представляет процесс амидирования лактонов. Так, бутиролакта-м (пирролидон) проще всего получить из бутиролактона:



Для капролактама был разработан и осуществлен синтез из циклогексанона через капролактон:

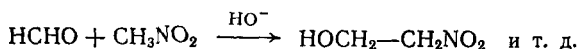
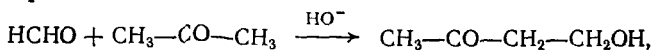


Большинство изложенных методов получения капролактама в промышленности не применяются, так как имеют те или иные недостатки. Из мирового производства капролактама 78,2 % приходится на способы, основанные на использовании циклогексанона, 16,8 % на нитрозирование циклогексана и 5 % на толуольный метод.

РЕАКЦИИ ТИПА АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

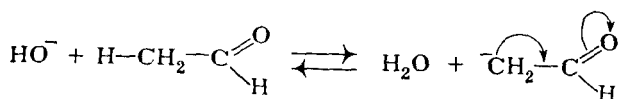
Под альдольной конденсацией в широком смысле понимают конденсацию альдегидов и кетонов друг с другом или с веществами, содержащими связанный с углеродным атомом относительно подвижный атом водорода (с псевдокислотами), напри-

мер с нитросоединениями:

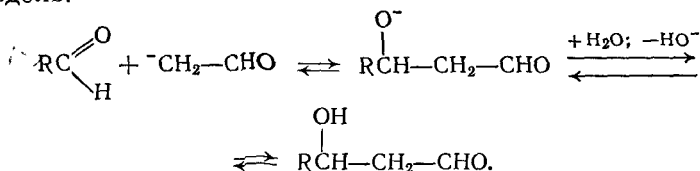


Одна молекула карбонильного соединения реагирует при этом по карбонильной группе (карбонильная компонента), а вторая — по активированной карбонилем (или другой электроотрицательной группой) α -метиленовой группе (метиленовая компонента).

Роль основания как катализатора этих реакций состоит в том, что оно переводит метиленовую компоненту в очень реакционно-способный анион по типичной схеме кислотно-основного равновесия. Достаточная стабильность аниона достигается благодаря сопряжению с электроотрицательной группой, имеющейся в метиленовой компоненте:



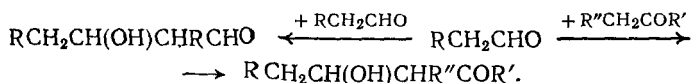
По этой причине реакция всегда протекает по α -атому углерода, смежному с электроотрицательной группировкой. Образовавшийся анион является сильным нуклеофилом и непосредственно взаимодействует с карбонильным углеродным атомом карбонильной компоненты, после чего промежуточный анион с отрицательным зарядом на атоме кислорода превращается в альдол:



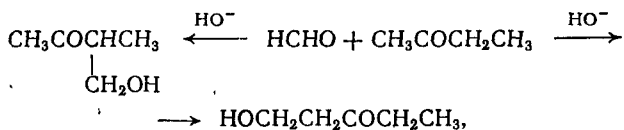
Все стадии обратимы, и это обуславливает равновесный характер превращений, типичный для альдольной конденсации.

При реакции между двумя неодинаковыми карбонильными соединениями каждое из них может играть роль как метиленовой, так и карбонильной компоненты, вследствие чего возможно образование смеси продуктов. Предпочтительное направление реакции определяется подвижностью водородных атомов в α -метиленовой группе и способностью карбонильной группы к присоединению.

В системе альдегид — кетон роль карбонильной компоненты обычно выполняет альдегид, так как альдегидная группа более способна к взаимодействию с анионом метиленовой компоненты:

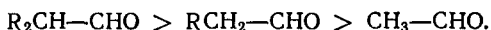


Очевидно, что для подавления побочной конденсации двух молекул альдегида требуется избыток кетона. Несимметричные кетоны, подобные метилэтилкетону, могут реагировать по α -углеродному атому любой из алкильных групп:



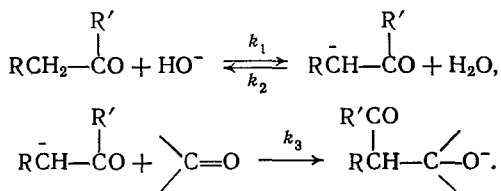
но преимущественно по метиленовой группе более длинной углеродной цепи.

При альдольной конденсации двух альдегидов метиленовой компонентой обычно бывает тот, который имеет более длинную и более разветвленную цепь углеродных атомов:



В общем цикле превращений может принять участие и образующийся продукт; при конденсации карбонильных соединений он является гидроксильным альдегидом или гидроксикетоном. В результате побочно получают более высокомолекулярные вещества. Кроме того, альдоли и исходный альдегид дают ацетали, что облегчается в случае образования более стабильных циклических ацеталей — производных 1,3-диоксана.

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



При реакции с альдегидами вторая стадия (взаимодействие аниона с карбонильной группой) протекает быстро, поэтому общая скорость зависит лишь от скорости образования карбоаниона:

$$r_1 = k_1[\text{RCH}_2-\text{COR}'][\text{HO}^-].$$

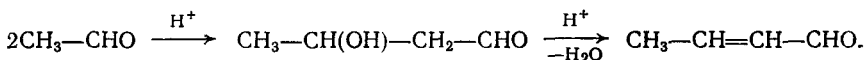
Наоборот, при альдольной конденсации кетонов их карбонильная группа менее склонна к присоединению, и общая скорость определяется скоростью второй стадии, а в первой достигается равновесие:

$$[\text{R}\bar{\text{C}}\text{H}-\text{COR}'] = K[\text{RCH}_2-\text{COR}'][\text{HO}^-]/[\text{H}_2\text{O}],$$

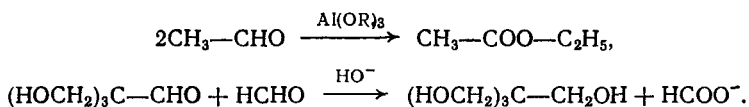
$$r = k_3[\text{R}\bar{\text{C}}\text{H}-\text{COR}'][\text{RCH}_2-\text{COR}'] = k_3K[\text{RCH}_2-\text{COR}']^2[\text{HO}^-]/[\text{H}_2\text{O}].$$

Реакции альдольной конденсации нередко могут катализироваться не только основаниями, но и кислотами. В обоих случаях от получившегося альдоля может сразу отщепляться вода,

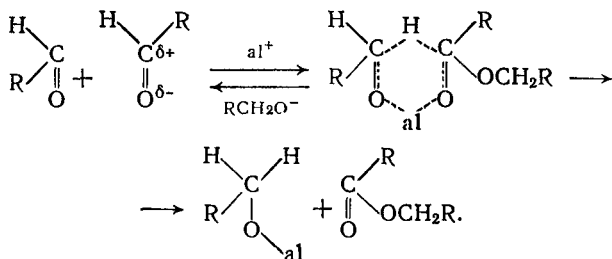
и образуется ненасыщенное карбонильное соединение, например кротоновый альдегид из ацетальдегида:



Особую группу реакций, близко примыкающих к процессам альдольной конденсации, составляют некоторые окислительно-восстановительные превращения альдегидов. Каталитическое действие сильных щелочей обычно приводит к альдольной конденсации, но если последняя невозможна из-за особенностей строения альдегида, то протекает реакция Канницзаро, при которой одна молекула альдегида окисляется в карбоновую кислоту, а другая восстанавливается в спирт. Это в еще большей степени относится к катализу слабыми основаниями (алкоголяты кальция, магния и особенно алюминия), меньше катализирующими альдольную конденсацию, но зато вызывающими окислительно-восстановительные процессы. При этом в безводной среде образуется сложный эфир (реакция Тищенко), а в водной — спирт и соль кислоты:

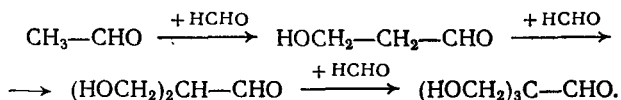


Эти реакции протекают через циклическое переходное состояние; катион алкоголята (особенно алюминия) оказывает электроноакцепторное действие на карбонильную группу с последующей атакой алкоксильным ионом карбонильного атома углерода и переходом водорода вместе со связующими электронами к другой молекуле альдегида:

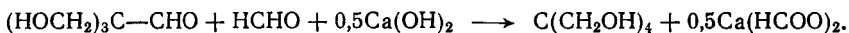


Продукты, получаемые реакциями альдольной конденсации

Продукты конденсации альдегидов с формальдегидом. Формальдегид конденсируется с ацетальдегидом, последовательно образуя такие продукты:

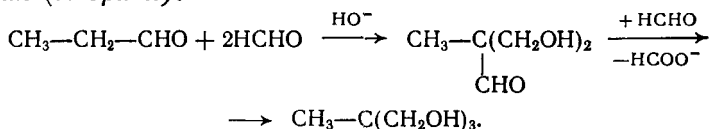


При катализе щелочами и избытке формальдегида протекает реакция окисления-восстановления и получается *пентаэритрит*:

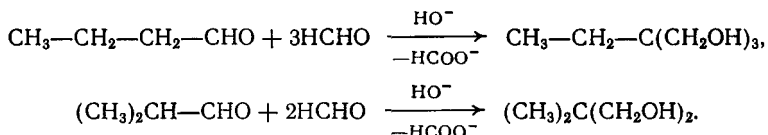


Пентаэритрит представляет собой кристаллическое вещество, плавящееся при $260,5^\circ\text{C}$. Он имеет ряд областей применения — для получения взрывчатого вещества *пентрита* $\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4$, алкидных полимеров (путем поликонденсации с фталевым ангидридом), пластификаторов (эфиры пентаэритрита и высших карбоновых кислот), а также нового мономера — бис(хлорметил)оксациклобутана и других продуктов.

Аналогичным способом из пропионового альдегида, вырабатываемого оксосинтезом, и формальдегида получают *триметилолэтан (метриол)*:



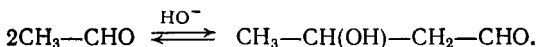
n-Масляный и изомасляный альдегиды дают в тех же условиях *1,1,1-триметилолпропан (этриол)* и *2,2-диметилолпропан*:



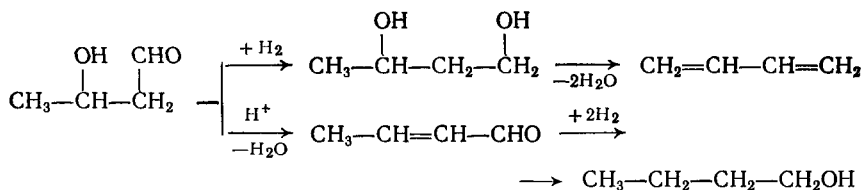
Эти многоатомные спирты довольно широко используют как заменители глицерина и пентаэритрита при выработке алкидных полимеров, а также в производстве пластификаторов. Продукты конденсации формальдегида с высшими альдегидами представляют меньший интерес.

Кроме основной реакции протекают побочные процессы, связанные в основном с альдольной конденсацией исходного и промежуточного альдегидов, их окислением-восстановлением по реакции Канниццаро-Тищенко и получением ацеталей (или формалей). С целью подавления побочных реакций желателен избыток формальдегида, чтобы второй компонент и промежуточные продукты реагировали главным образом с ним. Так, при синтезе пентаэритрита берут 5 моль HCHO на 1 моль CH_3CHO (избыток 25 %), но и в этом случае выход продукта составляет только 50—70 %.

Продукты конденсации других альдегидов. При альдольной конденсации ацетальдегида образуется β -гидроксимасляный альдегид, называемый просто *альдолем*:

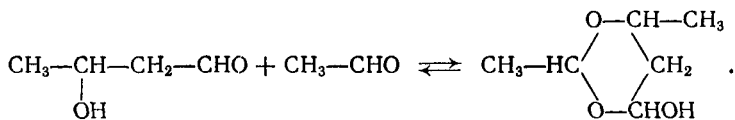


Его используют как промежуточный продукт для получения бутандиола-1,3, кротонового альдегида и *n*-бутанола. Предлагался также метод синтеза бутадиена через альдол (метод Остромысленского), сейчас, однако, потерявший значение:



Из этих процессов практическое значение имеет только синтез *n*-бутанола. Хотя последний экономичнее получать оксосинтезом из пропилена, СО и Н₂ (глава 8), при этом всегда образуется изобутанол, который не находит столь большого применения. Поэтому недостающее количество *n*-бутанола восполняют его производством через ацетальдегид.

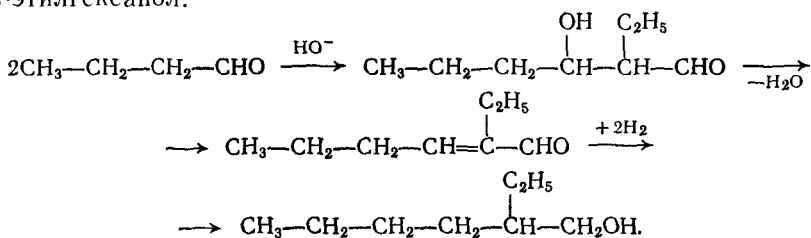
Конденсацию ацетальдегида проводят при 20—30 °С в присутствии 0,05 % щелочи. Чтобы избежать образования высших продуктов конденсации, степень конверсии ацетальдегида ограничивают 40—60 %. При этом в реакционной массе находится не сам альдол, а его циклический ацеталь с исходным ацетальдегидом (производное 1,3-диоксана):



Этот ацеталь разлагается при перегонке на альдол и ацетальдегид. В случае получения самого альдоля и затем бутандиола-1,3 необходимо очень точно нейтрализовать реакционную массу, чтобы во время перегонки не происходило дальнейшей конденсации или отщепления воды под действием кислот. Для синтеза кротонового альдегида и далее *n*-бутанола, наоборот, подкисляют реакционную массу уксусной или фосфорной кислотой; тогда при перегонке не только разлагается ацеталь, но и происходит дегидратация альдоля в кротоновый альдегид. После отгонки ацетальдегида кротоновый альдегид перегоняют в виде азеотропной смеси с 10 % воды. Выход альдегида достигает 90 %.

Из продуктов конденсации и дальнейшего превращения альдегидов наибольшее значение имеет 2-этилгексанол, сложные эфиры которого широко применяют как пластификаторы полимеров, как смазочные масла и присадки. Его получают альдольной конденсацией *n*-масляного альдегида с последующей дегидратацией в 2-этилгексеналь и гидрированием последнего в

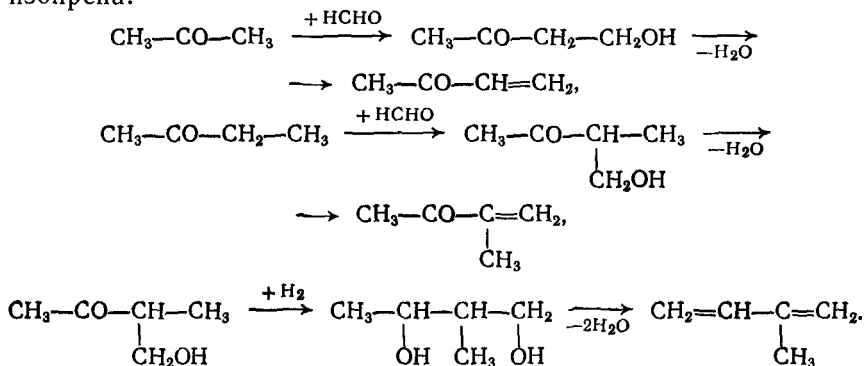
2-этилгексанол:



Побочно образуются продукты конденсации *n*-масляного альдегида с альдолом и ненасыщенным альдегидом, тримеры альдегидов и т. д. Обычно совмещают две первые реакции в одном аппарате, проводя конденсацию в присутствии щелочи при 90—130 °С. Выход 2-этилгексенала достигает 90 %.

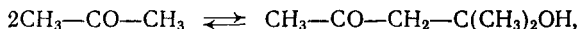
Более новые способы синтеза 2-этилгексанола состоят в совмещении оксосинтеза масляных альдегидов с альдольной конденсацией и дегидратацией (альдокс-процесс), когда к карбонилам кобальта добавляют щелочь, катализирующую две последние реакции. Предложен и другой процесс, совмещающий гидроформилирование, альдольную конденсацию, дегидратацию и гидрирование. Это удастся осуществить в присутствии щелочи и при катализе карбонилами кобальта, модифицированными трибутилфосфином.

Продукты конденсации кетонов. Конденсация ацетона или метилэтилкетона с формальдегидом приводит к последовательному введению метилольных групп, но при избытке кетона в присутствии небольших количеств щелочи удастся остановить реакцию на стадии монометилольного производного. В свою очередь, для предотвращения конденсации двух молекул кетона степень конверсии формальдегида не должна быть слишком высокой. Эти реакции имеют практическое значение для синтеза *винилметилкетона*, *изопропенилметилкетона* и отчасти изопрена:



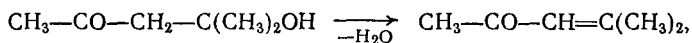
Винилметилкетон и изопропенилметилкетон легко полимеризуются и применяются в производстве пластических масс.

Конденсация ацетона является практически важным методом синтеза нескольких ценных соединений. В присутствии небольшого количества щелочи при низкой температуре образуется *диацетоновый спирт*:



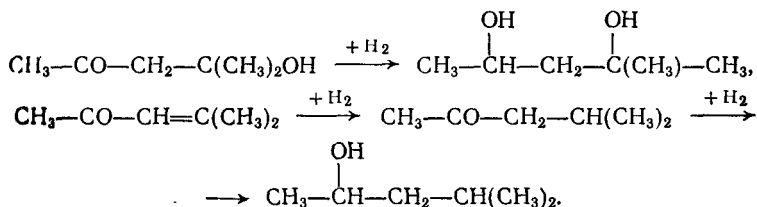
применяемый в качестве растворителя. Реакция обратима, причем равновесная степень конверсии составляет всего 12 % при 15—20 °С и 16 % при 0 °С. Такие невыгодные условия равновесия обусловлены тем, что в отличие от реакций альдольной конденсации альдегидов здесь не образуется ацеталей, способствующих сдвигу равновесия вправо. Конденсацию проводят при 0—20 °С в присутствии гидроксида натрия или нерастворимых гидроксидов кальция или бария, которые иногда рекомендуется применять на носителях. Реакционную массу нейтрализуют и перегоняют; при этом непревращенный ацетон регенерируется и возвращается на конденсацию.

Диацетоновый спирт в присутствии органической кислоты (например, щавелевой при 100—120 °С) дегидратируется и превращается в *окись мезитила*:



которую используют в небольшом масштабе как растворитель.

При гидрировании диацетонового спирта и окиси мезитила получают соответственно 2-метилпентандиол-2,4, изобутилметилкетон и изобутилметилкарбинол:



Из перечисленных веществ наибольшее значение имеет **изобутилметилкетон** (жидкость; т. кип. 116 °С). Он является ценным растворителем лаков и экстрагентом, применяемым, в частности, при депарафинизации нефтепродуктов. Вместо трехстадийного способа его синтеза предложено совмещать конденсацию и дегидратацию в одном реакторе с последующим гидрированием окиси мезитила в изобутилметилкетон. Разработан и одностадийный газофазный процесс с использованием бифункционального гетерогенного катализатора (например, Ni на MgO). Он дает хорошие результаты и по своим показателям превосходит трех- и двухстадийные методы, вытесняя их на промышленность.

Из рассмотренных примеров видно, что при всех взаимодействиях карбонильных соединений друг с другом альдольная конденсация является только одной из стадий. При этом технологические процессы, протекающие на основе альдольной конденсации, можно разделить на три группы:

1. Процессы, в которых альдольную конденсацию (альдолизацию) проводят отдельно от последующих реакций в специальном реакторе. Для этой стадии характерны низкая температура ($0-30^{\circ}\text{C}$), большая длительность (2—3 ч) и невысокая степень конверсии реагентов (10—40 %), вызванная как обратимостью реакции, так и стремлением предотвратить последовательные превращения целевых продуктов. Последнее обстоятельство делает также целесообразным использование реакторов, близких к модели идеального вытеснения, например змеевиковых аппаратов. Для альдольной конденсации ацетальдегида, имеющего температуру кипения около 21°C , применяют тарельчатую колонну с обратным конденсатором, когда реакционное тепло отводят за счет испарения ацетальдегида, выводя альдоль из куба колонны (рис. 164,а).

Продукт идет на гидрирование (при получении диолов) или чаще сначала на дегидратацию, а затем на гидрирование (при получении бутанола из ацетальдегида, получении изобутилметилкетона из ацетона). Продукт точно нейтрализуют органической кислотой и отгоняют непревращенный реагент, одновременно разрушая циклические ацетали, после чего проводят дегидратацию.

Нередко возможно, однако, направить продукты альдолизации прямо на дегидратацию, совмещая ее с разделением образующейся воды, непревращенного исходного реагента и

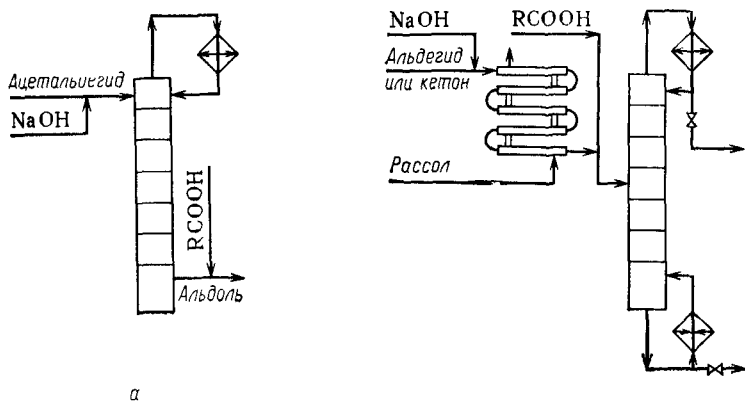


Рис. 164. Реакционные узлы для процессов альдольной конденсации: а — реактор типа тарельчатой колонны для альдолизации ацетальдегида; б — реакционный узел, включающий трубчатый реактор альдолизации и тарельчатую колонну дегидратации

продукта дегидратации (рис. 164, б). При этом после альдолизации подкисляют реакционную смесь органической кислотой и проводят дегидратацию при 100—130°C. В зависимости от летучести продуктов в кубе остается только вода или ее 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 далее поддают на гидрирование (получение 2-этилгексанола). В этом случае обе реакции катализируют щелочью и проводят при повышенной температуре (100—130°C), чем обеспечивается небольшая длительность реакции (0,5—1 ч). Преимуществами такого процесса кроме интенсификации и снижения числа реакторов являются его необратимость и возможность достижения почти полной конверсии реагента. При этом ненасыщенный альдегид не способен играть роль метиленовой компоненты, вследствие чего даже при высокой степени конверсии достигается достаточно хорошая селективность. Для этих процессов используют реакторы разных типов — змеевиковый, пустотелую колонну с выносным охлаждением и др. Пример такой технологии дальше рассмотрен для получения 2-этилгексанола.

Дальнейшим развитием совмещенных процессов на основе альдольной конденсации явились упомянутые выше одностадийный синтез изобутилметилкетона, альдокс-процесс и т. д.

3. Процессы, в которых альдольная конденсация совмещена (в одном реакторе) с окислительно-восстановительным превращением по реакции Канницаро — Тищенко (синтез пентаэритрита, метриола, этриола и др.). Отличительная особенность этих процессов — применение большого количества щелочи, необходимой для связывания образующейся муравьиной кислоты в соль. При 30—50°C продолжительность реакции составляет 1—2 ч. В качестве реакторов при периодическом синтезе используют аппарат с мешалкой, охлаждающей рубашкой и змеевиками, при непрерывном — каскад таких же аппаратов. Технология процессов этого типа далее рассмотрена на примере получения пентаэритрита.

Производство 2-этилгексанола (рис. 165). К *n*-масляному альдегиду, поступающему в реактор 1, непосредственно перед введением в реактор дозируют 40 %-й NaOH ($\approx 0,05$ %). Температурный режим в реакторе (100—130°C) поддерживают за счет выделяющегося тепла, избыток которого снимают путем циркуляции реакционной массы через выносной холодильник 2. В реакторе происходят альдолизация и дегидратация альдоля с образованием 2-этилгексанола. Продукты реакции охлаждают в холодильнике 3, после чего они расслаиваются в сепараторе 4 на нижний (водный) и верхний (органический) слой. Воду направляют на отпаривание органических веществ и затем на очистку. Органический слой подвергают ректификации в колоннах 5 и 6, отгоняя вначале легкий погон (непревращенный

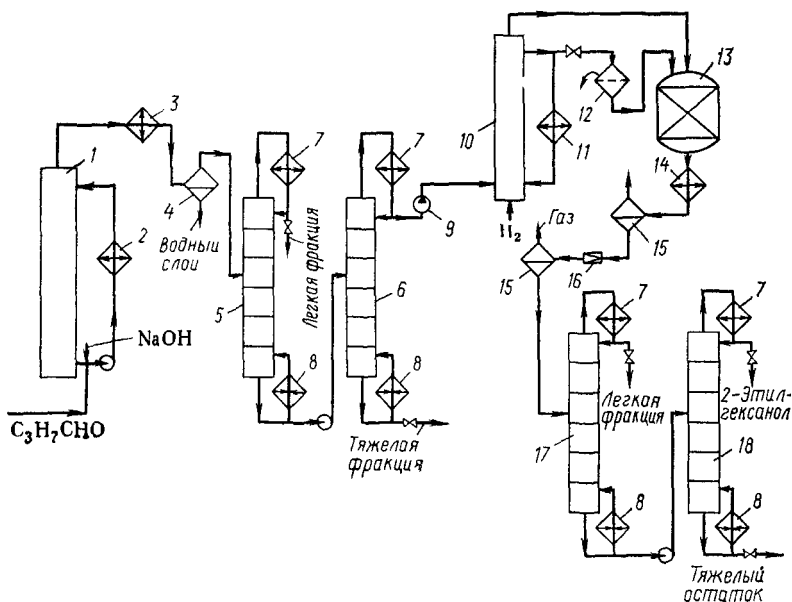


Рис 165 Технологическая схема получения 2-этилгексанола

1 — реактор, 2, 3, 11, 14 — холодильники, 4, 15 — сепараторы, 5, 6, 17, 18 — ректификационные колонны, 7 — дефлегматоры, 8 — кипятильники, 9 — насос, 10, 13 — колонны гидрирования, 12 — фильтр, 16 — дроссельный вентиль

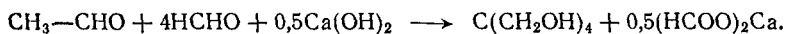
масляный альдегид, остатки воды и др.), а затем (в вакууме) 2-этилгексано́л, выводя из куба колонны 6 тяжелые побочные продукты.

2-Этилгексано́л подвергают затем гидрированию. Чтобы избежать в дальнейшем потемнения эфиров 2-этилгексано́ла и полимерных материалов (к которым эти эфиры добавляют как пластификаторы), гидрирование нужно вести до высокой степени насыщения как двойных связей, так и альдегидных групп. По этой причине гидрирование проводят в две стадии в жидкой фазе под давлением 2—3 МПа.

Первую ступень гидрирования проводят в колонне 10 с суспендированным в жидкости смешанным металлоксидным катализатором. Тепло реакции отводится за счет нагревания водорода, частичного испарения и циркуляции смеси через выносной холодильник 11. Вторая стадия (догидрирование) ведется в адиабатических условиях в аппарате 13 со стационарным слоем катализатора $\text{Ni} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, причем 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 легкий погон и затем отделяют технически чистый 2-этилгексанол от тяжелого остатка, направляемого на сжигание. Выход продукта составляет 85—90 %.

Производство пентаэритрита. Это соединение и до сих пор нередко получают периодическим способом, используя в качестве конденсирующего агента гидроксид кальция (в избытке ≈ 20 % по сравнению со стехиометрическим):



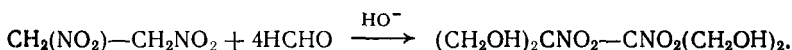
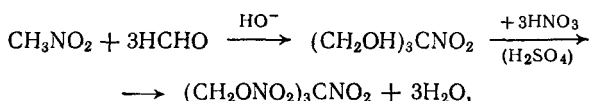
В реактор с мешалкой, охлаждающей рубашкой и змеевиками загружают все известковое молоко и формалин (последний в избытке ≈ 25 %), после чего постепенно добавляют водный раствор ацетальдегида (такой порядок смешения целесообразен для подавления побочной реакции самоконденсации ацетальдегида); температуру постепенно повышают от 30 до 50 °С. Реакционную массу нейтрализуют серной кислотой в таком количестве, чтобы связать все ионы кальция в виде сульфата, который отделяют фильтрованием. Водный раствор продуктов выпаривают, отгоняя воду и муравьиную кислоту. Массу затем кристаллизуют, отделяют кристаллы на фильтре и перекристаллизуют их из воды с добавкой активного угля. Выход пентаэритрита по ацетальдегиду составляет всего 60—70 %.

По сравнению с гидроксидом кальция определенные преимущества имеет применение в качестве конденсирующего агента NaOH. В этом случае после реакции можно нейтрализовать только избыточную щелочь, а хорошо растворимый в воде формиат натрия отделять от пентаэритрита при кристаллизации. При получении метриола и этриола для их выделения из водно-солевых растворов используют еще более удобный способ экстракции органическим растворителем.

Технологическая схема непрерывного процесса получения пентаэритрита изображена на рис. 166. Конденсацию проводят в каскаде (на схеме изображены два) реакторов с мешалками, охлаждающими рубашками и змеевиками. Водный раствор NaOH и формалин подают только в реактор 1, а водный раствор ацетальдегида — в каждый реактор каскада. Жидкость перетекает из одного аппарата в другой, реакторы работают при температуре, постепенно повышающейся от 30 до 50 °С. По выходе из последнего реактора нейтрализуют оставшуюся щелочь серной кислотой в нейтрализаторе 3 и отфильтровывают шлам на фильтре 4. Жидкость направляют в отпарную колонну 5 (или на выпарную установку). Там отгоняются формальдегид, содержавшийся в нем метанол и значительная часть воды, которые конденсируются в аппарате 6 и идут на переработку.

Жидкий сироп из куба колонны 5 кроме пентаэритрита содержит дипентаэритрит $(\text{HOCH}_2)_3\text{C—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—C(CH}_2\text{OH)}_3$,

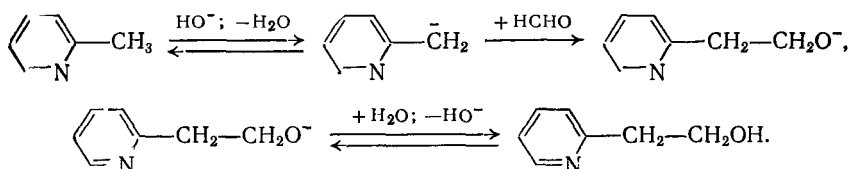
получается 1,1,2,2-тетра(гидроксиметил)динитроэтан:



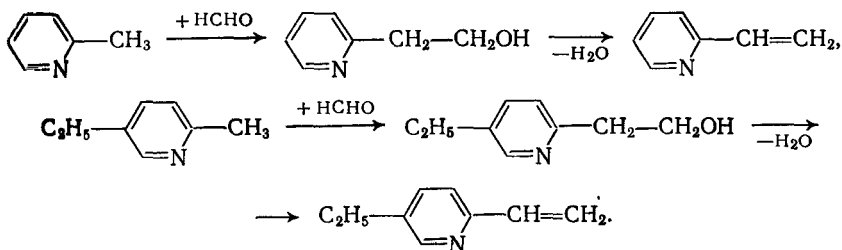
2-Нитропропан дает только монометилольное, а 1-нитропропан — диметилольное производное.

Эти и подобные им нитроспирты имеют практическое значение как промежуточные продукты в синтезах некоторых аминокислот (путем гидрирования) и сложных эфиров карбоновых и фосфорной кислот, которые оказались хорошими пластификаторами. По технологии реакции формальдегида с нитропарафинами не отличаются существенно от процессов альдольной конденсации.

Синтез винилпиридинов. 2- и 4-Алкилпиридины являются в отношении альдольной конденсации аналогами карбонильных и нитросоединений. Они также представляют собой псевдокислоты и в присутствии щелочи конденсируются с формальдегидом, образуя метилольные производные:

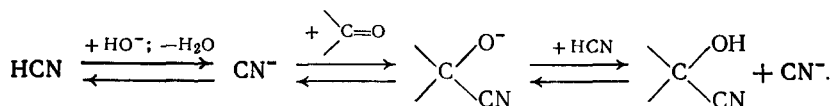


Реакцию осуществляют так же, как и другие процессы альдольной конденсации. Полученный спирт легко отщепляет воду в присутствии катализаторов кислотного типа; этим путем из α -пиколина получают в промышленности 2-винилпиридин, а из γ -пиколина — 4-винилпиридин. Упомянутый выше 2-метил-5-этилпиридин при аналогичной реакции дает 2-винил-5-этилпиридин:



Эти винилпиридины являются ценными мономерами для получения синтетических каучуков и других полимерных веществ.

Производство циангидринов. Синтез циангидринов (гидроксинитрилов) из альдегидов или кетонов и HCN аналогичен процессам альдольной конденсации; он также катализируется основаниями и протекает по обратимой экзотермической реакции в соответствии со схемой:



При получении ацетонциангидрина из ацетона и HCN условия равновесия при 25°C соответствуют 11,5 %-й степени его диссоциации на ацетон и синильную кислоту. По этой причине циангидрины разлагаются в присутствии оснований или при повышенной температуре и всегда содержат примеси исходных соединений.

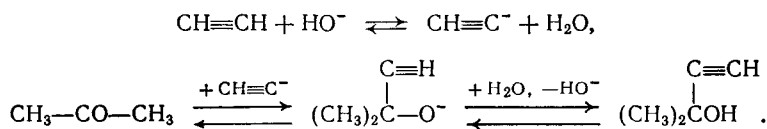
В промышленности в качестве катализаторов применяют небольшие количества концентрированных растворов гидроксида натрия или соды и работают в интервале от 0 до 40—50°C. Как и для других обратимых экзотермических реакций, процесс выгодно проводить таким образом, чтобы вначале, когда система еще далека от равновесия, поддерживать температуру более высокой. Наоборот, на заключительных этапах необходимо охлаждать реакционную массу, что способствует сдвигу равновесия в сторону образования циангидрина.

Реакционную массу нейтрализуют затем серной кислотой и отгоняют из нее непревращенную синильную кислоту и ацетон, которые возвращают на синтез. Производство является опасным из-за высокой токсичности синильной кислоты, поэтому требуются совершенная система вентиляции, улавливания и очистки отходящих газов, содержащих синильную кислоту, и высокогерметичная аппаратура.

Циангидрины являются промежуточными продуктами в синтезах α-гидроксикислот, ненасыщенных кислот и их эфиров. Циангидринный метод производства этих веществ еще широко применяется в промышленности; из ацетальдегида получают молочную кислоту, из ацетона — метилметакрилат (глава 3) и т. д.

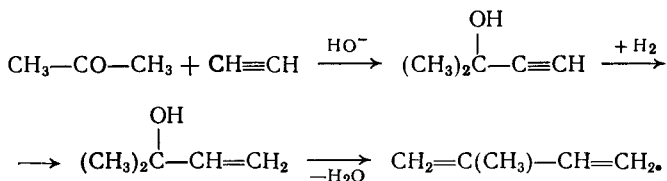
Реакции карбонильных соединений с ацетиленом. В отличие от встречавшихся ранее синтезов из ацетилена, его конденсация с карбонильными соединениями протекает с сохранением тройной связи и образованием ацетиленовых спиртов (этинилрование, или алкинольный синтез). В случае кетонов процесс катализируется щелочами и идет через промежуточное образование ацетиленидов, которые являются сильными нук-

леофилами, способными присоединяться по карбонильной группе:



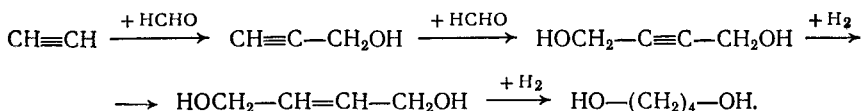
Параллельно происходит конденсация двух молекул кетона, поэтому для повышения выхода целевого продукта лучше проводить процесс в растворе и под давлением ацетилен, чтобы концентрация кетона была сравнительно низкой, а концентрация ацетилена высокой.

В промышленности эту реакцию (реакция Фаворского) применяют для синтеза некоторых ацетиленовых спиртов и продуктов их превращений. Этим методом можно получать изопрен из ацетилен и ацетона:



Синтез диметилэтинилкарбинола ведут в среде жидкого аммиака при 20—40°C и 2 МПа. Выход изопрена достигает 90 %, но из-за применения дорогостоящего сырья этот способ считается малоперспективным.

Конденсация ацетилен с альдегидами при катализе щелочами не дает положительного результата из-за преимущественного развития альдольной конденсации альдегидов. В. Реппе осуществил ее, разработав новый катализатор на основе ацетиленида меди. Этим путем из ацетилен и формальдегида последовательно образуются пропаргильовый спирт и бутиндиол-1,4; бутиндиол-1,4 при гидрировании превращается в бутендиол-1,4 и бутандиол-1,4:



Синтез проводят с оксидами меди и висмута, нанесенными на пористый носитель, при 85—90°C и 0,1—0,6 МПа. Способ имеет значение главным образом для получения бутандиола-1,4, но теперь появились более экономичные способы производства этого продукта (глава 6).

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Справочник нефтехимика/Под ред. С. К. Огородникова. В 2-х т. Л.: Химия, 1978. Т. 1. 496 с.; т. 2. 592 с.

Промышленные хлорорганические продукты/Под ред. Л. А. Ошина. М.: Химия, 1978. 656 с.

— Адельсон С. В., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М. Технология нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1985. 599 с.

Высшие олефины/Под ред. М. А. Далина. Л.: Химия, 1984. 260 с.

Кирпичников П. А., Ликумович А. Г., Победимский Д. Г., Попова Л. М. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков. Л.: Химия. 1981. 264 с.

Химические вещества из угля: Пер. с нем./Под ред. И. Б. Калечица. М.: Химия, 1980. 611 с.

Черный И. Р. Производство сырья для нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1983. 336 с.

Рахимов А. И. Химия и технология фторорганических соединений. М.: Химия, 1986. 271 с.

Ганкин В. Ю., Гуревич Г. С. Технология оксосинтеза. Л.: Химия, 1981. 272 с.

Алкилирование. Исследование и промышленное оформление процесса: Пер с англ./Под ред. Л. Ф. Олбрайта и др. М.: Химия, 1982. 336 с.

Скарченко В. К. Дегидрирование углеводов. Киев: Наукова думка, 1981. 328 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбционно-ректификационное разделение газов крекинга 45
- Агенты
алкилирующие 198, 227
галогенирующие 95
этерифицирующие 194
- Аланиновая кислота 10, 112, 200, 213, 333, 338, 374, 488, 490
- Аланидинитрил 112, 213, 215, 494
- Адсорбция *n*-ксилола 72
- Азлаиновая кислота, синтез 374 сл
- 2,2-Азо-бис-изобутиронитрил (Порофор) 98, 348
- Азот 150, 410
- Азота оксиды, образование 341
- Азотная кислота 340
- Акриламиды 70, 214, 215, 410
- Акрилаты 159, 216, 410
- Акриловая кислота 200, 398, 405 сл.
- Акрилон 410
- Акрилонитрил 10
гидролиз 216, 285 сл.
свойства 40
синтез 215, 398 сл., 398, 410, 459
- Акролен 405 сл.
получение 398, 405 сл., 420
в синтезах 426, 485, 486
- Активный уголь 99
- Алифатические кислоты, см. также Неокислоты
двухосновные, эфиры 200
- Алканосульфонокислота 323
- Алканосульфонаты 304, 326, 327
- Алкен-2(или -3)сульфонокислота 314
- Алканосульфонаты натрия 314
- 2-Алкилантрагидрохиноны 397
- 2 Алкилантрахинон 39 сл.
- Алкиларенсульфонаты 315 сл., 320 сл.
- Алкиларилдихлорсиланы 291, 292
- Алкилароматические соединения 459 сл
- Алкилбензолы
дегидрирование 460
производство 225
- Алкиленоксиды, синтез 225
- Алкилирование
по атому азота 226, 260 сл.
— — алюминия 228
— — кислорода 225, 254 сл.
— — кремния 226, 294 сл.
— — свинца 226
— — серы 225, 258 сл.
— — углерода 225, 229 сл.
парафинов 250 сл.
последовательное 233
- Алкилкарбаминовая кислота, хлорангидрид 218
- Алкилксантогенаты 208
- трет*-Алкилмеркаптаны 259
- Алкилнафталины 233
- Алкилпиридины 546
- Алкилсульфаты 304 сл.
- Алкилфенилкарбинолы 359
- Алкилхлориды 208, 323, см. также Хлорпроизводные соединения
- Алкилэтанолamines 279
- Алкоголиз 194 сл., 201
- Амидосульфоновая кислота 306
- Амиды высших кислот 280
- Аминоэтилирование 264
- Амины
алифатические 269, 496
алкилирование 225
ароматические 492, 497
первичные 263, 439
синтез 260 сл., 440, 492, 493, 496
- Аммиак
алкилирование 260 сл.
конденсация с формальдегидом 545, 546
реакция с карбонильными соединениями 498, 499
— — кислотами 210
- Аммонолиз окислительный 339, 409 сл., 477
- Анизол 247
- Анионоактивные смолы 264
- Анилин
в реакциях 439, 497, 537
синтез 262 сл., 331, 495, 496
- Антиокислители 246 сл.
- Антипирены 209
- Антифризы 13
- Антрацен 68
- Арбузова перегруппировка 208
- Аренсульфонаты 304
- N-Арил-N,N'-диалкилкарбакиды 222
- Арилинданы 235
- Арирование 226, 256
- Арилсульфонокислота, хлоракиды 136
- Арилэтанолamines 279
- Ароматизация нефтяных фракций 59 сл., 439
- Ароматические соединения, см. также индивидуальные соединения
алкилирование 225
выделение и очистка 67 сл.
выход из нефтяных фракций 73
нитрование в ядро 329 сл.
свойства 58
селективное гидрирование 483 сл., 495 сл.
синтез 262, 439
сульфирование 315 сл.
термодинамическая стабильность 34
 α -фторирование 153
хлорирование 103, 104, 128 сл
хлорформилирование 537, 538

- Аценафтен 385
 Ацетали, синтез 484, 518 сл., 560
 Ацетальдегид
 активность промотирующая 389
 альдольная конденсация 184, 185, 561
 окисление 392 сл.
 синтез 20, 173, 178, 199, 420, 431 сл., 486, 559, 570
 свойства и применение 184
 Ацетат натрия 190
 Ацетилен 225, 466
 абсорбция 211
 винилирование 289, 295
 гидратация 173, 184 сл., 433
 гидрирование 481
 гидрохлорирование 125
 димеризация 125
 карбоксилирование 570, 571
 очистка и выделение 77, 81 сл.
 полимеризация 288
 реакция с кислотами 286, 410
 синтез 75 сл., 126 сл., 164
 хлорирование 117
 Ацетиленовые компрессоры 74
 генераторы 76
 Ацетон
 в реакциях 178, 433, 438, 466, 471, 543, 562, 570
 синтез 237, 338, 356 сл., 363 сл., 397, 454
 Ацетонитрил 52, 471
 Ацетонциангидрин 216, 409, 570
 Апетифенон 357, 490
 Ацидолиз 194 сл.

Бактерициды 15
Байера — Виллигера реакция 341
 Бекмановская перегруппировка 547 сл., 555
 Бензальдегид 170
 Бензальхлорид 105, 178
 Бензиловые спирты и эфиры 105
 Бензилхлорид 105, 538
 Бензилцеллюлоза 105, 255
 Бензилцианид 105
 Бензин
 высокооктановый 508 сл.
 выход 37
 окисление 312
 получение 39
 прямогонный 59
 Бензойная кислота 382, 385, 491, 554
 соли 362
 Бензол 58, 69, 461, 503, 547, 554
 алкилирование 230, 459
 газофазное окисление 415, 416
 гидрирование 446, 447, 482, 483
 гидрогенолиз 483
 изомеризация гомологов 70 сл.
 окисление 402, 419
 Бензол
 окислительное сочетание с этиленом 460
 — хлорирование 169
 сульфирование 311
 хлорметилирование 538
м-Бензолдикарбоновая кислота 200
м-Бензолдисульфокислота 318
 Бензолсульфокислота, амиды 131
 Бензотрихлорид 105
 Бензофенон 553
 Бензофенонтетракарбоновая кислота 384
 Бис(диметилтиокарбамоил)дисульфид (Тетраметилтиурамдисульфид) 221
 Бисфенолы 208
 Бис(хлорметил)оксациклобутан 167, 255, 560
 Бифенил 129
 Бифункциональные катализаторы 60
 Блок схема
 гидроксиламинофосфатного метода окислирования 554
 комбинированной переработки этана 149
 модифицированной олигомеризации этилена 302
 Борная кислота 377
 Бром 93 сл.
 Бромистоводородная кислота, соли 389
 Бутадиен-1,3 10, 36, 57, 166, 215, 414, 438, 454, 464, 476
 окислительное сочетание 438
 производство 567, 561
 сополимер со стиролом 264
 хлорирование 112, 214
 Бутан
 дегидрирование 446, 464, 465
 окисление 392
 из попутных газов 25
 свойства 23
 энергия активации крекинга 453
 Бутандиол-1,3 485, 561
 Бутандиол-1,4 189, 191, 438, 571
н-Бутанол 184, 188, 439, 484, 486, 519, 561
втор-Бутанол 173, 178, 179, 454
трет Бутанол 173, 187, 191
н-Бутен
 алкилирование парафинов 250
 газофазное окисление 416
 дегидрирование 464, 465, 472
 окисление 419, 420
 окислительное дегидрирование 476, 477
 синтез 57, 173, 194, 436, 467
 1,4-Бутендиацетат 439
 Бутиламины 268
 Бутилацетат 199, 392, 519
 Бутилбензилфталат 105

- Бутилкаучук 465
- о трет*-Бутил-кресол 248
- п трет*-Бутилбензойная кислота 237, 383 сл.
- грет*-Бутилметилловый эфир 256, 257, 510
- грет*-Бутиловый эфир 225
- п-трет*-Бутилтолуол 237, 384
- п-трет*-Бутилфенол 247
- Бутилцеллозольв 200, 276
- Бутиролактон 212, 489, 556
- Бытовой газ из угля 507
- Валериановая кислота** 379
- Ванадия оксид 399
- соли 399
- 2-Винил-5-метилпиридин 460, 546
- 2-Винил-5-этилпиридин 569
- Винилацетат 10, 285 сл., 338, 392, 436 сл., 528
- Винилацетилен 125, 285 сл.
- Винилиденфторид 158, 159
- Винилиденхлорид 93, 104, 118, 126, 138, 139, 150, 166
- Винилизобутиловый эфир 260
- Винилирование 226, 285 сл.
- N-Винилкарбазол 289 сл., 459
- Винилметилкетон 188, 363, 420, 562
- Винилнафталин 460
- Виниловые эфиры 288 сл.
- Винилпиридин 188, 569
- N-Винилпирролидон 212, 289, 290
- Винилтолуолы 237, 459
- Винилфторид 158, 159
- Винилхлорид
- гидрохлорирование 124
- полимеризация 126
- синтез 9, 10, 93, 118, 126 сл., 139, 140, 146 сл.
- Виньон N 410
- Винилэтилбензол 460
- Винилэтиловый эфир 290
- Висмута соли 399
- Взрывчатые вещества 335
- Водород 84
- перераспределение 441, 442
- в реакциях 61, 73, 410, 440, 441, 507 сл.
- синтез 79, 93
- Вольфрама соли 399
- Вспомогательные вещества 11
- Высококонденсированные углеводороды 440
- Высшие парафины 27 сл.
- Газ(ы), см. также индивидуальные соединения**
- бытовой из угля 507
- коксовый прямой 64 сл.
- крекинга 40 сл., 50 сл.
- пиролиза 45, 81
- риформинга 61
- Газификация топлив 88 сл., 507
- Газогенераторы
- ацетиленовые 76
- парокислородной конверсии угля 91
- Газофракционирующие установки 25
- Газозиль 38
- Галовакс 129
- Галогеноводороды 95 сл., 123
- Галогенирование 93 сл.
- Галогены 116 сл.
- Гексаметилендиамин 10, 112, 213, 439, 495
- Гексаметиленмин 494
- Гексаметилентетрамин (Уротропин) 456, 545, 546
- Гександиол-1,6 488
- Гексафторпропилен (Перфторпропилен) 158, 159
- Гексахлоран 105, 169
- Гексахлорацетон 133
- Гексахлорбензол 129, 169
- Гексахлорбутadien-1,3 141
- Гексахлорид 105
- Гексахлоркислоты 105, 109
- Гексахлормеламин 136
- Гексахлорсиланы 170
- Гексахлорциклогексан (Гексахлоран) 105, 169
- Гексахлорциклопентадиен 141
- Гексахлорэтан 104
- Гексоген 546
- Гептахлор 142
- Гербициды 15, 130, 212
- изопропилксантогенат натрия 209
- триазинового ряда 135
- хлорфенокисукусные соли 255
- Гетерогенно-каталитическое окисление 400 сл.
- Гетерогенный контакт Ипатьева 54
- Гидравлические жидкости 151
- Гидратация
- ацетиленовых углеводородов 184 сл.
- газофазная олефинов 183
- жидкофазная олефинов 183, 184
- механизм 160, 172 сл.
- нитрилов 214, 215
- прямая олефинов 18, 179 сл.
- Гидридхлорсиланы 294, 295
- Гидрирование (Гидрогенизация) 438 сл.
- алифатических альдегидов и кетон 483 сл.
- кислот 486, 487
- алюминийалкилов 297
- ароматических углеводородов 481 сл., 497
- кислородсодержащих соединений 481
- газофазное 503 сл.
- жидкофазное 497 сл.
- ненасыщенных соединений 475 сл., 485, 486

- Гидрирование**
 нитрилов 493 сл.
 нитросоединений 495 сл.
 окислительное 476, 477
 селективное 46
 сернистых соединений 62
 синтетических жирных кислот 488
 сложных эфиров 487 сл.
 условия 442 сл., 449 сл.
- Гидроаммонолиз** 491 сл.
- Гидрогалогенирование** 94
 спиртов 131 сл.
 по $C \equiv C$ связи 123 сл.
 по $C \equiv C$ связи 125 сл.
- Гидрогенизация жиров** 439, 489
- Гидрогенолиз** (Деструктивная гидрогенизация) 72, 441, 480, 482
- Гидродимеризация** 214
- Гидрокарбонилы** родия 481, 515
- Гидрокарбоксиалкилирование** 525
- Гидрокарбосилирование** 525
- Гидроксилламин** 543, 548, 552
- β -Гидроксидиэтилсульфид** 277
- α -Гидроксизомасляная кислота** 216
- α -Гидроксикислоты** 529, 560
- Гидроксикарбоновые кислоты**, внутренние эфиры 212
- β -Гидроксимасляный альдегид** (Альдол) 485, 560
- Гидроксинитрилы** 569, 570
- Гидролиз** 159 сл.
 акрилонитрила 288
 древесины 178
 нитрилов 215 сл.
 поливинилацетата 286
 хлорпроизводных 105
 щелочной 168 сл.
- Гидропероксиды** 344 сл., 360, 426 сл.
- Гидроформилирование** 515, 520
 триадная схема 519
- Гидрофторирование** хлорметанов 154
- Гидрохинон** 237, 356
- Гидрохлорирование**
 винилиденхлорида 150
 метанола 111
- Гликолевая кислота** 488, 529
- Гликоли**
 синтез 161, 164, 225, 269, 284, 285, 484 сл.
 -1,2,циклические карбонаты 277, 278
 фосгенирование 277
- Глифталевые полимеры** 171
- Глицерин** 10
 бесхлорный синтез 426, 486
 синтетический 167, 170, 171
 триацетат (Триацетин) 199
- Глицидиловый спирт** (эфир) 167, 426
- Глутаровая кислота** 333, 374
- Глюкоза** 178
- Гомологизация спиртов** 514
- Густавсона** каталитический комплекс 230
- Деалкилирование** 72, 73
- Дегидратация** 160
 амидов 213 сл.
 внутримолекулярная 172 сл.
 карбоновых кислот 189 сл.
 с образованием $C \equiv C$ связи 187, 188
- Дегидрирование** 36, 438 сл.
 алкилароматических соединений 453 сл.
 окислительное 440, 456, 457, 464
 олефинов 464 сл., 475 сл.
 парафинов 464 сл., 467, 477
 первичных спиртов 455, 456
 по связи $C-N$ 439
 — — $C-O$ 439
 — — $C-C$ 439
 условия 139, 442 сл., 449 сл.
- Дегидроконденсация** 61, 440
- Дегидрохлорирование** 94, 137, 138, 161 сл., 169
- Дегидроциклизация** 60, 61, 439
- Декалин** 482, 483
- Депрессоры** 238
- Деструктивная гидрогенизация** (Гидрогенолиз) 72
- Деструктивное гидрирование** (Гидрогенолиз) 441
- Дефолианты** 15
- Дехлорирование** 94
- Диалкилдихлорсиланы** 291
- Диалкилфосфиты** 208
- 4,4-Диаминодифенилметан** 219
- Диаминодифенилметаны** 537
- Диамиды** ароматические 496
- Диацетоновый спирт** 363, 563
- Дибромпропан-1,2** 118
- Дибромэтан-1,2** 118
- Дивинилбензол** 237, 459, 460
- α, α' -(α, β)-Дигидронафталин** 482
- Диеновый синтез** 36, 37, 473
- Диены** 10, 36, 37, 477 сл.
- Диизопропилбензолы** 237, 537
- Диизопропиловый эфир** 188
- Дикарбоновые кислоты** 10
 ангидриды 398, 415
- Дикетоны** 352
- Димеризация** олефинов 56, 57
- Диметиламин** 211, 222, 267, 530
- Диметилацетамид** 211, 213
- Диметилбензолы** 58
- 4,4-Диметилдиоксан-1,3** 540, 541
- Диметилдитиокарбаматы** 221
- Диметилдихлорсилан** 294
- Диметилловый эфир** 510, 511
- 2,2-Диметилпропан** 560
- Диметилсульфоксид** 67
- Диметилтерефталат** 201, 382, 385
- Диметилфенилкарбинол** 357
- Диметилформамид** 15, 211, 530
- Диметилфосфит** 208, 209
- Диметилхлортиофосфат** 209, 210

Диметилэтинилкарбинол 571
 Динитрилы 494
 Динитробензол 331, 496
 2,2-Динитропропан 333, 337
 Динитротолуол 331, 497
 2,4-Динитрофенол 169
 1,2-Динитроэтан 568
 Диоксан 189, 538, 539
 Диоксид азота 333 сл.
 Диоксид серы 323, 548
 Диоксид углерода 338
 1,3-Диоксоланы 538
 Дипентаэритрит 567
 Ди-*n*-пропилсульфид 260
 Диспропорционирование (Метатезис) 233
 метилбензолов 72
 олефинов 57
 AlCl₃ с триэтилалюминием 296
 Дитиокарбаматы (Дитиоуретаны) 221, 222
 Дитиокарбаминовая кислота, эфиры 222
 Дитиоугольная кислота 208
 Диурон 130, 222
 Дифенилдихлорсилан 294
 Дифенилметанизоцианат 219
 Дифениловый эфир 256
 Дифенилолпропан 208, 363, 531 сл.
 Дифенилсульфонететракарбоновая кислота 384
 ангидрид 384
 Дифтордихлорметан (Фреон-12) 155, 156
 Дифтормонохлорметан (Фреон-22) 157
 Дихлорамины Б и Т 136
 Дихлорбензол 129
 1,2-Дихлорбутен-3 112, 166
 Дихлоргидрин глицерина 121, 122, 167, 171
 Дихлоргидрин пентаэритрита 132, 133
 Дихлордиалкиловый эфир 121
 Дихлордиизопропиловый эфир 122
 Дихлордиэтиловый эфир (Хлорекс) 189
 Дихлордиэтилсилан 194
 Дихлорметан 93
 Дихлорметилфенилсилан 296
 3,4-Дихлорнитробензол 130
 Дихлорпропаны 100, 118, 122
 Дихлорпропионовая кислота 135
 Дихлорфенилтрихлорметилметан " (ДДТ) 537
 2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота, соли (2,5-Д) 255, 256
 Дихлорфенолы 130, 169
 1,1-Дихлорэтан 100, 138
 1,2-Дихлорэтан 9, 93, 101, 117, 118, 139, 149, 261, 262
 1,2-Дихлорэтилены, *цис*- и *транс*- 139
 Дициклогексиламин 497

Диэтаноламин 189, 272, 278
 Диэтилалюминийгидрид 297
 Диэтилалюминийхлорид 296
 Диэтиламин 267
 Диэтилбензол 236, 460, 461
 Диэтиленгликоль 189, 272, 276
 Диэтилдихлорсилан 123
 Диэтилкетон 518
 Диэтиловый эфир 178
 Додекандикарбоновая кислота 374 сл.
 Додецилфенолы 279
 Древесный спирт 510
 Дубители 315
 Дуrol (1,2,4,5-тетраметилбензол) 58, 237, 416

Жидкости тормозные 13

Закаленно-испарительные аппараты 42

Замещение 103

Зооциды 15

Изобутан

 алкилирование 250 сл.

 синтез 29 сл.

Изобутанол 489, 519, 561

Изобутен 10

 извлечение из C₄-фракции 187

 окисление 408, 409

 окислительный аммонолиз 414

 полимеризация 465

 синтез 173, 191, 248, 257, 429 сл., 467 сл., 471, 528

 хлорирование 112

Изобутилацетат 199

Изобутилметилкарбинол 563

Изобутилметилкетон 363, 486, 531, 563

Изодеканол 200

Изододецилбензол 293

Изододецилмеркаптан 260

Изомасляная кислота 519

 альдсгид 519, 560

Изомеризация

 ароматических соединений 70 сл., 232

 нафтеннов 31

 парафинов 29 сл.

Изонанол 200

Изоноилфенолы 281

Изооктан 13, 250

Изооктанол 200, 279

Изопарафины

 алкилирование 225, 250

 ароматизация 61

 синтез 39

 сульфонилхлорирование 325

Изопентан 53

 дегидрирование 464

 окисление 352

 свойства 23

Изопентан

- синтез 29 сл.
- Изопентаны 53, 464
- Изопентенолы 191
- Изопрен 10, 53, 57, 187, 191, 438, 454, 464 сл., 531, 571
- Изопропанол 173, 178, 183, 184, 397, 486
- Изопропенилметилкетон 562
- Изопропилацетат 199
- Изопропилбензол 225, 237, 349, 461
- Изопропилксантогенат натрия 208
- 2-Изопропилнафталин 237
- Изопропиловый эфир 179
- Изопропилтолуол 237, 357
- Изопропилфенилкарбонат (ИФК) 496
- Изопталева кислота 200, 383
 - динитрил 414
 - дихлорангидрид 105
- Изоцианаты 218 сл., 537
- Изоциановая кислота 218
- Иминоцианоциклопентан 214
- Ингибиторы 356
 - коррозии 263, 264
 - окисления 349
 - полимеризации 11
- Инициаторы 11, 98
- Иницирование 11, 98, 106, 107
- Инсектициды 15
- Ипатьева контакт 54
- Иодирование 95
- Ионно-каталитическое галогенирование 116 сл.
- Ионообменные смолы 538
- Ионол 248

Каменный уголь

- газификация 88 сл.
- коксование 64 сл.
- Канницаро — Тищенко синтез 565
- Капролактam 391, 490, 491, 496, 497, 531, 547 сл.
- Капрон 547
- Карбазол 68
- Карбаматы (Уретаны) 207, 220, 221
- Карбамид(ы)
 - аддукт с парафином 28
 - замещенные 222
 - синтез 136, 218
- Карбамидная депарафинизация 29
- Карбамидоформальдегидные полимеры 456
- Карбаминовая кислота, эфиры 160
- Карбитолы 272, 277
- n*-Карбоксилирование 524 сл.
- Карбоксиметилцеллюлоза 135, 255
- Карбонаты
 - гликолей циклические 208
 - натрия в дегидрохлорировании 161, 162
 - синтез 207 сл.
- Карбонилирование 220, 524 сл.

Карбонилы кобальта 515 сл., 562

- Карбонильные соединения
 - гидрирование 440, 441
 - реакционная способность 532
 - синтез 345, 431 сл., 440
- Карбоновые кислоты
 - высшие 279, 488
 - гидрирование 483 сл.
 - гидроаммонолиз 491, 492
 - гидролиз 488, 489
 - дегидратация 189 сл.
 - ненасыщенные 483, 488, 489
 - синтез 170, 338 сл., 346
 - хлорангидриды 134, 193
 - , фторирование 153
 - хлорирование 134 сл.
 - этерификация 193 сл.
 - эфиры 487 сл.
- Катализатор(ы)
 - алкилирования 227, 230, 250, 259 сл., 295
 - алюмосиликатные 70
 - апротонные кислоты 138
 - ацетиленид меди 571
 - бифункциональные 31
 - газофазного окисления 416
 - гетерогенные 54, 399
 - , синтеза изопрена 541
 - гидратации 174, 184 сл., 214, 215
 - гидрирования 447, 448
 - альдегидов и кетонов 483, 484
 - ацетиленов 481
 - жидкофазного 498
 - кислот и эфиров 487 сл.
 - нитрилов 495
 - олефинов 479
 - сернистых соединений 62
 - гидрогалогенирования 123
 - гидролиза, щелочные 170
 - гидроформилирования 522
 - гидрохлорирования 125
 - дегидратация 187 сл.
 - дегидрирования 267
 - алкилбензолов 460, 461
 - олефинов 473 сл.
 - парафинов 468 сл.
 - спиртов 454
 - димеризации олефинов 56
 - диспропорционирования олефинов 57
 - изомеризации 30, 70
 - ИМ-2204 473, 475
 - K-16 475
 - комплексные 465, 481, 524 сл.
 - контакт Ипатьева 54
 - Петрова 315
 - Твитчела 315
 - крекинга 39
 - кремнеорганического синтеза 293
 - медноаммиачные 288
 - медьванадиевый 379
 - медьхромоксидный 483

- Катализатор(ы)
 межфазного переноса 163
 металлбромидные 389
 металлоорганические 464
 многокомпонентные 408 сл.
 молибдат висмута 410
 окисления 403
 акролеина 407
 бензола 419
 n-бутенов 420
 изобутена 408, 409
 нафталина 416
 селективного, пропилена 406
 этилена 420, 421
 окислительного аммонолиза 410 сл.
 — дегидрирования олефинов 475
 оксихлорирования 145
 β-оксипропилирования 269, 270
 оксосинтеза 485, 515
 на основе платины 410
 полимеризации 296, 464
 производства дифенилолпропана 534 сл.
 риформинга 59 сл.
 саморегулирующиеся 475
 селективного гидрирования 46
 синтеза аминов из спиртов 266
 — неокислот 529
 — при низком давлении 511
 — спиртов из CO и H₂ 509
 — формальдегида 457
 третичные амины 278
 хлорирования в ядро 128
 цеолиты 70, 508 сл.
 эпоксидирования 426 сл.
 этерификации 193, 206
 Катализаторные яды 77, 230, 483
 Каталитический крекинг 43 сл.
 Каталитический риформинг 59 сл.
 Катионоактивные вещества 263
 Каучук полисульфидный (Тиокол) 118
 Кстен
 свойства 190
 синтез 189, 394
 Кетокислоты 353
 Кетоны 15
 алифатические 483 сл.
 ароматические 489, 491
 гидрирование 483, 489 сл., 503
 гидроаммонолиз 492, 493
 в реакциях 133 сл., 531, 532
 синтез 338 сл., 396
 Кислород 340, 399
 Классификация
 катализаторов гидрирования 447, 448
 процессов гидрирования 440 сл., 497, 498
 — дегидрирования 439, 440
 Кобальта соли 385 сл., 399
 Когезия 508
 Кокс 37 сл., 64 сл., 75, 467
 Коксование угля 64 сл., 73
 Коксовые печи 64, 65
 Коксохимическое сырье 69 сл.
 Кольбе синтез 375
 Конверсия
 оксида углерода 85, 91
 углеводородов 84 сл.
 Конденсация карбонильных соединений 184, 185, 533 сл., 544 сл., 562 сл.
 Контактные яды см. Катализаторные яды
 Ксантогенатдисульфиды 208
 Ксантогенаты 208
 Коха реакция 528, 529
 Крахмал 178
 Крезолы 67, 130, 237, 247, 248, 315, 356 сл.
 Крекинг-газ 37, 38
 Кремнийорганические соединения 10, 291 сл.
 Кристаллизация
 конденсированных ароматических соединений 68
 ксилальной фракции 72
 нефтяных фракций 27 сл.
 Кротоновый альдегид 185, 486, 559 сл.
 Ксилолы 247
m-Ксилениламин 495
n-Ксиленилхлорид 105
 Ксилон(ы) 58, 73
 окисление 382 сл., 415, 417
 окислительный аммонолиз 414, 415, 495
 хлорирование 105
 Ксилонная фракция, состав 69
 Кумарон 67
 Кумилфенол 359
 Кумол 356 сл.
 гидроксид 237
 Купрен 481
 Кучерова реакция 184
 Лавсан 201
 Лактамы 547, 554
 Лактоны 212, 341, 353, 556
 Лауриновая кислота 488
 Лауриновый спирт 488
 Летучесть углеводородов 33
 Льюиса кислоты 544
 Магнийорганический синтез 292, 296
 Мазут 27
 конверсия 89 сл.
 Малениновый ангидрид 402, 416
 гидрирование 489
 получение и свойства 398, 415 сл.
 применение 398
 производство 338, 419 сл.
 Малениновая кислота 415
 Марганца ацетат 393

- Масла
 жидкие, гидрирование 489
 смазочные см. Смазочные масла
 Масляная кислота 519
n-Масляный альдегид 486, 519, 539, 560 сл.
 Материальные ресурсы
 экономика 18 сл.
 качество сырья и продукции 21, 22
 Мезитила окись 359, 486, 569
 Меламин 10, 136, 159, 222 сл.
 Меламинформальдегидные полимеры 456
 Медь
 оксид 399
 соли 126
 Медноаммиачные растворы 51, 53
 Медь металлическая 214, 215, 357
 Меркаптаны 277
 алкилирование 225
 полиоксизтилирование 280
 синтез 258 сл.
 Меркаптофос 259
 Метакрилаты 159, 183, 409, 414
 Метакриловая кислота 200, 398, 408, 409
 Метакрилонитрил 414
 Метакролеин 398, 408, 409, 477
 Металлилхлорид 112
 Металлоорганические соединения, алкилирование 225
 Металлы, каталитическая активность 342, 344 сл.
 Метан 456, 483, 490, 505
 окислительный аммонолиз 409, 410
 окислительное хлорирование 145
 пиролиз 78 сл.
 свойства 23
 синтез 507, 510, 511
 хлорирование 101
 Метанирование 507 сл.
 Метанол 266, 456
 винилирование 289
 окисление 392, 458
 производство 509
 свойства 509
 в синтезе 257, 509 сл.
 совмещенное дегидрирование и окисление 456
 Метафос 209, 332
 Метиладипиновая кислота 200
 Метилакрилат 10
 Метиламин 212, 221, 266, 267, 410
 диспропорционирование 267
 Метилацетат 393 сл., 528
 Метилбензолы
 окисление 385 сл., 400
 окислительный аммонолиз 414, 415
 Метилбромид 132
 2-Метилбутен-2 57
 Метиленхлорид (Дихлорметан) 111
 Метилизобутилкетон 188
 Метилизоцианат 221
 Метилимин 410
 Метилкарбаминавая кислота, α -нафтиловый эфир (Севин) 221
 Метилмеркаптофос 210
 Метилметакрилат 200, 216 сл., 570
 2-Метилпентандиол-2,4 563
 2-Метилпентен-1, димер 466
 2-Метилпентен-2 466
 N-Метилпирролидон 52, 212, 471
 α -Метилстирол 237, 359, 459
 Метил-*n*-толуилат, окисление 386 сл.
 Метилтрихлорсилан 294
 Метилфенилкарбинол 187, 191
 2-Метил-4-хлорфеноксуксусная кислота 256
 2-Метил-4-хлорфенол 130
 Метилхлороформ 124, 126, 150
 Метилцеллозольв 276
 Метилциклопентан 31
 Метилэтилкетон 389, 433, 454, 466, 562
 2-Метил-5-этилпиридин 546, 569
 Метриол 560
 Мирекс 142
 Молибдат
 кобальта 481
 никеля 481
 Молибдена соли 399
 Молочная кислота 570
 Моноакрилат этиленгликоля 278
 Моноизоцианаты 220
 Мономеры 9 сл., 157 сл., 225, 338 сл.
 Монометилтерефталат 385 сл.
 Мононитротолуол 330, 331
 Моноолефины 10
 Монотерефталат этиленгликоля 278
 Монохлорамины Б и Т 136
 Монохлорацетат натрия 256
 Монохлортрифторэтилен 158, 159
 Монохлоруксусная кислота 135, 392
 Моноэтаноламин 272
 N-алкилирование 264 сл.
 Морфолин 189
 Моющие вещества 11 сл.
 алкиларенсульфонаты 321
 додецилбензол
 сульфонолы 320
 сульфонаты 321
 на основе этиленоксида 280
 неионогенные, синтез 488
 производство 225, 323
 Моющая способность
 алкиларенсульфонатов 321
 алкилсульфатов 309
 ПАВ 281
 Моторные топлива высокооктановые 13, 250 сл.
 Муравьиная кислота 386, 393, 420, 456
 эфиры 529, 530

- Нафталевая кислота, ангидрид 385**
Нафталин
 алкилирование 233 сл., 320, 321
 гидрирование 482, 483
 окисление 402, 415 сл.
 синтез 36, 37, 58, 68, 69, 73
 сульфирование 320, 321
Нафталиндикарбоновые кислоты 384
Нафтенаты 349, 427
Нафтены 34, 60
 окисление 339, 372
 α (β -)Нафтол 221, 237, 315, 343
 1,2-Нафтохинон 416
Некаль 320
Несокислоты 200
 C_7-C_{10} 528, 529
Несоптан 29 сл.
Нефтяное сырье
 ароматизация 59 сл., 439
 выделение 27 сл.
 керосиновая фракция 321
 средняя фракция 151
 разложение 33 сл.
Никель Ренея 479
Никотиновая кислота 546
Нитрилы
 гидратация 213 сл.
 гидрирование 493 сл.
 гидролиз 215 сл.
 окисление 411
 синтез 398 сл., 438, 440
Нитриты, восстановление 548
Нитроароматические соединения 495 сл.
Нитробензол 331, 503
Нитробензойная кислота 383
Нитрование 304, 329 сл., 335 сл.
Нитрозилсерная кислота 554, 555
Нитрозилхлорид 555
Нитрозные газы 552, 553
Нитроциклогексан 555
Нитрометан 335
Нитрон 410
Нитроний-ион 330
Нитропарафины 333, 335, 496, 497, 548, 568, 569
Нитропропан-2 333, 335, 337, 569
Нитротолуолы 330, 385
Нитрофенолы 129, 169, 279, 331, 332
Нитрохлорбензолы 129
Нитроциклогексан 337
Нитроэтан 335
Нитроэтилен 188
Нитрующая смесь 329, 330
Ньюленда каталитическая система 287, 288
Окисление
 ароматических соединений 339 сл., 419
 гетерогенно-каталитическое 401 сл.
 гомогенно 351
Окисление
 деструктивное 339 сл.
 каталитическое 389 сл.
 олефинов 339, 405 сл., 419 сл., 424 сл.
 пероксидом водорода 221
 полное 339
 прямое 406, 407
 совмещенное с дегидрированием 456
 спиртов 455, 456
Окислители 340, 342
Окислительная конденсация 340, 460
Окислительное гидрирование бутенов 476, 477
Окислительное дегидрирование 440
 олефинов 464 сл., 475 сл.
 этилбензола 464
Окислительное сочетание олефинов 425
Окислительный аммонолиз 339, 409 сл., 477
 β -Оксиалкилирование 227
Оксид
 алюминия 213, 266
 кальция 75,
 углерода 84, 91, 92, 410, 456, 507, 529
 β -Оксидиэтилсульфид 210
 α -Оксиды
 получение 161, 225, 338, 390, 424 сл.
 в синтезах 269 сл.
Оксикарбоновая кислота 353
Оксикетоны 352
Оксиминирование 548 сл.
Оксимирование 548, 549
Оксимы 548 сл.
Оксихлорирование 144 сл.
Оксиэтилирование 227, 269 сл.
Оксоланы 531
Оксосинтез 484, 514 сл., 528 сл.
***n*-Октанол 200**
Олеиновая кислота 279
 этиловый эфир 489
Олеиновый спирт 489
Олеум 315
Олефины
 алкилирование парафинов 250 сл.
 алкилирующие агенты 227
 α - 39
 —, алюминийорганический синтез 300 сл.
 выделение из продуктов коксования 67
 галогенирование 102, 103, 116 сл.
 галоидсодержащие 158
 гетерогенно-каталитическое окисление 401' сл.
 гидратация 18, 172 сл., 180, 454
 гидрокарбоксилирование 525
 гидрирование 481
 дегидрирование 464 сл., 472 сл.
 димеризация 56

- Олефины
 диспропорционирование 57
 «закалка» 41
 катионная полимеризация 251
 кислотная олигомеризация 53 сл.,
 299, 300
 крекинг 472 сл.
 окисление 398 сл., 405 сл.
 окислительное дегидрирование
 475 сл.
 окислительное сочетание 431 сл.
 окислительный аммонолиз 410
 разделение газовых фракций 50 сл.
 реакционная способность 120, 432,
 433, 517, 539, 540
 в реакциях 260, 295, 539, 540
 синтез 32, 33, 187, 198, 266, 299 сл.,
 305, 321, 466, 467
 стабильность 314, 315
 сульфатирование 307 сл.
 сульфирование 314, 315
 эпексидирование 424 сл.
- Олигомеризация олефинов 53 сл., 299,
 300
- Олова соли 399
- Органохлорсиланы 292 сл.
- Ориентация при алкилировании 232
- Остромысленского* метод 561
- Отходы хлорпроизводных C_2 149
- Охрана окружающей среды 21
- Очистка
 ацетилен 77, 81
 бензина 62
 газов от H_2S и CO_2 45, 46
 — от ацетиленов 48, 481
 нафталина 69, 70
 продуктов хлорирования от HCl
 109, 110
 селективная, жидких продуктов пи-
 роллиза 480
 фракций ароматических углеводо-
 родов 67
- Палладий 432, 436, 481
 хлорид 431, 432
- Пальмитиновая кислота, Na-соль 11
- «Парафлю» 238
- Паральдегид 184
- Парафиновый гач 27
- Парафин(ы)
 алкилирование 250 сл.
 высшие 24, 471, 472
 дегидрирование 439, 464 сл.,
 470 сл.
 дегидроциклизация 439
 мягкий 321
 низшие 23 сл., 32
 из нефтепродуктов 24
 нитрование 332 сл.
 окисление 333, 339, 349, 366 сл.
 пиролиз 78 сл.
 синтез 297, 471
- Парафин(ы)
 стабильность 34
 сульфоокисление 327 сл.
 сульфохлорирование 323 сл.
 термический крекинг 299
 хлорирование 92 сл., 102
- Параформ 455
- Парекс-процесс 28, 29, 72
- Пенообразующая способность 281
- Пенопласты 220
- Пентадиен-1,3 (Пиперилен) 472
- n*-Пентан 25
- Пентанолы 199
- Пентахлорфенол 129, 130
- Пентафторид сурьмы 153, 154
- Пентаэритрит 10, 184, 456, 531, 560,
 567, 568
 полные эфиры 200
- Пентахлорфенол 169
- Пентахлорэтан 104, 117
- Пентен-1 56, 57
- Пентилацетат 199
- трет*-Пентилгидропероксид 352
- Пентилмеркаптан 259
- Пентрит 560
- Перераспределение водорода 441
- Переходные металлы, оксиды 398
- Пероксиды
 бензоила 98
 водорода 341, 391 сл.
- Пероксикислоты 389 сл., 425, 426
- Перуксусная кислота 341, 391, 426
- Перфтор-*n*-бутен 159
- Перфторуглероды 151
- Перфторциклобутан 159
- Перэтерификация 194
- Пестициды 15 сл., 93, 207, 209, 212,
 221, 222, 247
- Пиколины 546
- Пиперилен 472
- 3-Пиридинкарбоновая кислота 546
- Пиролиз 33, 39 сл.
 высокотемпературный 78 сл.
 гомогенный 80
 диформоноклорметана 157
 лигроина 73
 окислительный 80, 81
 регенеративный 79, 80
- Пиромеллитовая кислота 384, 416
- Пирролидоны 212, 489, 556
- Пластификаторы 11, 200, 209, 238,
 338 сл.
- Платина 481
- Платформинг 60, 73
- Поверхностно-активные вещества 11 сл.
 алкансульфонаты 324 сл., 520
 α -алкенсульфонаты 314, 315
 алкиларенсульфонаты 320 сл.
 алкилсульфаты 304 сл.
 анионоактивные 304
 биоразлагаемость 13
 катионоактивные 263, 264

- Поверхностно-активные вещества
классификация 12
ионогенные 167, 269, 279 сл.
Полиакриламид 215
Полиакрилонитрил (Нитрон) 410
Полиамиды ароматические 496
Поливинилацетаты 538
Поливинилацетат 286
Поливинилбутираль 519
Поливинилкарбазол 290
Поливиниловый спирт 286, 538
Поливинилпирролидон 290
Поливинилхлорид 126
Полигликоли 276
Полиизопреновый каучук 465
Поликапроамид 547
Поликонденсация 9 сл.
Полимеризация 9 сл., 53 сл., 158, 248, 251
Полиметилметакрилат 200
Полиоксиметилгликоли 456
Полиоксигилирование 279
Полипропиленгликоли 167
Полисилоксаны 10, 294
Полистирол 459
Полисульфиды 10
Политетрафторэтилен 158
Полиуретаны 10, 219, 220, 497
Полихлорпарафины 109
Полихлортрифторэтилен 158
Полифениловые эфиры 256
Полиэтиленгликоли, эфиры 200
Полиэтиленимины 264
Полиэтилентерефталаты 201
Полиэфируретаны 219, 220, 497
Полиэфиры 193, 415
Полиацетаты 484
Поролон 220
Порофор [2,2-азо-бис(изобутиронитрил)] 98^{*}
Пределы взрывоопасности
акрилонитрила 410
ацетилена 73, 74
бутадиена-1,3 464, 465
водорода 84
галогенов 97
низших олефинов 32
— парафинов 23, 24
Предельно-допустимые концентрации
бензола 58
оксида углерода 84
толуола и ксилола 58
Препарат(ы)
ДД 112
2,4-Д 130, 255, 256
ОП 279
2,4,5-Т 130, 256
Пробковая кислота 374 сл.
Прилежаева реакция 425
Принса реакция 539, 540, 543
Присадки 13, 14, 238
Природный газ 87 сл.
Продукты коксования 65 сл.
Продукты пиролиза нефти 465
Промоторы окисления 389
Пропазин 135, 212
Пропамид 130
Пропан 23, 335
n-Пропанол 439, 484, 519
Пропаргиловый спирт 571
Пропиламин 268
n-Пропилбензол 483
Пропилен 10, 35, 118, 171, 172, 199, 426
S-алкилирование 260
гидроформилирование 519
димер 466
диспропорционирование 57
окислительный аммонолиз 410 сл.
прямое окисление 406, 407
хлорирование 102, 112
Пропиленгликоль 167, 276
Пропиленкарбонат 277
Пропиленоксид 122, 187, 460
синтез 166 сл., 426
в реакциях 275, 429 сл.
n-Пропиленмеркаптан 260
Пропионовая кислота 135, 519, 527
Пропионовый альдегид 433, 485, 518, 519, 560
Пропиленхлоргидрин 121, 122
Простые эфиры 15, 188 сл., 255, 266
Протонные кислоты 174
Псевдокумол (1,2,4-Триметилбензол) 58, 237
Разделение газов 25 сл., 45 сл.
Растворители 14, 15, 338 сл.
ацетилена 75
селективные 67
сложные эфиры кислот 199
хлорорганические 93
Расщепление
хлорорганических соединений 94, 137 сл., 148 сл.
C—N-связи 496
Рашига способ 169
Реактор(ы)
— адиабатического окисления спирта 455
газофазного гидрирования 503, 504
гетерогенно-каталитического окисления 404, 405
жидкофазного окисления 353 сл.
каталитической конверсии 86
окислительного пиролиза 81
сульфатирования и сульфирования 312
хлорирования 107, 113, 114
Реакционная способность олефинов 120, 432, 433, 517, 539, 540
Реакционно-регенеративные узлы гидроформилирования олефинов 521

- Реакционный узел
 альдольной конденсации 564
 гидратации ацетилен 185
 — олефинов 179, 180
 — пропилен 183
 дегидратации 191, 192
 дегидрирования алкилбензолов 461, 462
 — спиртов 455
 жидкофазного гидрирования 499, 500, 501
 жидкофазной этерификации 203
 металлофторидного фторирования 152
 нитрования в ядро 332
 одностадийного дегидрирования парафинов 478
 оксикалкирования 282
 прямого синтеза алкилхлорсиланов 294
 синтеза метанола 511 сл.
- Регенерация катализаторов гидроформилирования 521, 522
- Регулятор(ы) полимеризации 11, 260
- Резорцин 237, 315, 317, 356
- Ректификация
 ароматических соединений 67
 низкотемпературная газов пиролиза 46 сл.
 — газовых смесей 24 сл.
- Риформинг 62
- Ртути соли 126, 184, 185
- Сбраживание крахмала 178
- Себаценовая кислота 200, 374 сл.
- Севин 221
- Селективность процессов 18, 19
 гидратации олефинов 176, 177
 гидрирования 451 сл., 485, 486
 гидролиза хлорпроизводных 163 сл.
 гидроформилирования 520
 дегидрирования 451 сл., 461
 окисления этилена 403
 хлорирования 100 сл.
 хлоргидринирования 121
 эпоксиформирования 427
- Серебра оксид 399
- Серная кислота 215, 216, 266, 304 сл.
- Сероводород 259 сл., 277
- Серосодержащие соединения — ингибиторы 356
- Сероуглерод 208
- Сесквихлориды этилалюминия 296
- Силандиолы 292
- Синильная кислота 409, 410, 494
- Синтез-газ
 производство 84 сл., 91, 92
 разделение 92
 состав 88
- Синтезы на основе СО 507 сл.
- Синтин 508
- Синтол 509
- Симазин 135, 212
- Синтетические волокна 201, 211
- Синтетические каучуки 118, 459 сл.
- Синтетические жидкие топлива 13, 369, 439, 508 сл.
- Сложные эфиры
 алкоголиз 194 сл.
 гликолей 200, 278
 классификация 201, 202
 применение 11, 15, 199 сл.
 синтез 178, 198, 201 сл., 341, 353
- Смазочные масла 13, 14, 27, 151, 200, 248, 249, 256
- Смола(ы)
 каменноугольная 66, 68
 пиролиза 37, 38, 59
- Свол 129
- Содимеризация олефинов 56, 57
- Соли переходных металлов 285 сл., 399
- Сополимеризация 464
- Спирты
 О-алкилирование 254 сл.
 алкилирующие агенты 228
 ароматические 483
 ацетиленовые 571
 винилирование 288 сл.
 вторичные, окисление 396, 454
 высшие 279, 439, 501 сл., 519, 520
 гидрирование 483, 501 сл.
 дегидратация 177
 дегидрирование 439, 455, 456
 карбонилирование 525, 526
 ненасыщенные 391 сл., 483
 окисление 455, 456
 первичные 168 сл., 302, 303, 338 сл., 483 сл.
 в реакциях 208, 209, 266 сл.
 синтез из СО и Н₂ 509 сл.
 сульфатирование 304 сл.
 хлорирование 133 сл.
 этилирование 279
- Стабилизаторы полимеризации 11, 248
- Стабилизация
 крекинг-бензинов 480
 масел 248, 249
 полиоксиметиленгликолей 456
 углеводородов жидких риформинга 63
- Стеариновая кислота 211, 279
- Na-соль 11
- эфир 488
- Стильбен 460
- Стирол
 синтез 10, 187, 191, 236, 429 сл., 438
 сополимеризация 264
 производство 459 сл.
- Сультоны-1,2, -1,3, -1,4 314

Сульфамиды 280
Сульфатирование 304 сл.
Сульфатирующие агенты 304 сл.
Сульфиды, алкилирование 225
Сульфирование 304, 314 сл.
Сульфокатиониты 206, 315, 535
Сульфокислоты 328
Сульфонаты нефтяные 320
Сульфонилхлориды ароматические 324
Сульфонилхлорирование 325
Сульфонолы 320, 321
Сульфоны 238
Сульфоокисление 323, 327 сл.
Сульфохлориды 153, 324
Сульфохлорирование 323, 324
Сульфурилхлорид 190

Теломеризация тетрафторэтилена 157
Теноносители 256

Терефталевая кислота 10, 105, 338 сл., 382

Терилен 201

Термический крекинг 34 сл., 43

1,1,2,2-Тетра(гидроксиметил)динитроэтан 569

Тетрагидрофуран 489

Тетракарбоновая кислота, ангидрид 398, 415

Тетранил 349, 482, 483

Тетраметилбензол (Дурол) 58, 69, 237

Тетрафторэтилен 93, 111, 157, 158
пиролиз 159

теломеризация 157

1,2,4,5-Тетрахлорбензол 169

Тетрахлорбензохинон (Хлоранил) 130

Тетрахлорбутан 112

Тетрахлорметан 99, 143, 144, 155, 158

Тетрахлорпропиловый эфир 122

Тетрахлорфталевого ангидрида 130

Тетрахлорэтаны 104, 118, 139

Тетрахлорэтилен (Перхлорэтилен) 93, 104, 118, 139, 140 сл.

Тетраэтилсвинец 123

Технологическая схема

алкилирования изобутана 253

Альфон-процесса 303

высокотемпературной конверсии ма-
зута 90

гидрохлорирования ацетилена 127

гидрирования

фенола 505

эфиров 502

высших кислот

двухстадийного окисления пропи-
лена 408

дегидрирования олефинов 474

— парафинов 470, 471

каталитической этерификации 206

Технологическая схема

комбинированного синтеза винил-
хлорида 146, 147

конденсации летучих продуктов 66
непрерывного синтеза пентаэритри-
та 568

нитрования пропана 336

окисления этилена 422, 423

окислительного дегидрирования
н-бутена 476

окислительного пиролиза 82, 83

окислительной конверсии природ-
ного газа 88

оксосинтеза альдегидов и кетонов
C₄ 522, 523

пиролиза бензина 42

платформинга 62 сл.

производства

алкансульфонатов 326

аллилхлорида 115, 116

трет-бутирометилового эфира 257

капролактама 550

меламин 224

моющего средства 313 /

стирола 463

уксусной кислоты 527

формалина 457

фреона-12 156

этилацетата 204

разделения газов пиролиза бензи-
на 47 сл.

— ксилольной фракции 71

реакционного узла флюид-процес-
са 44

синтеза

акрилонитрила 413

ацетальдегида 434, 435

ацетилена 77, 78, 82 сл.

винилацетата 287

глицерина (хлорный метод) 172

дифенилпропана 536

изопрена 542, 543

метанола 513

метиламинов 269

метилметакрилата 217

тетрахлорметана 143

тетрахлорэтилена 143

трихлорэтана 110, 111

триэтилалюминия 298

фталевого ангидрида 418

хлораля 133

этана 182

этиленгликоля 284, 285

этилхлоргидрина 167, 168

сульфирования в жидком SO₃
322

Халкон-процесса 430

хемосорбции бутадиена-1,3 51

экстрактивной дистилляции фрак-
ции C₄ 52, 53

экстракции ароматических углево-
дородов 68

- Тиогликоли 272, 277
 Тиодигликоль 272, 277
 Тиокарбаминовая кислота, эфиры 160
 Тиокол 118
 Тионафтен 67
 Тиофен 67, 483
 Тиофос 209, 332
 Тиохлорангидрид фосфора 208
 Тищенко реакция 199, 559
 Толуидины 331
 Толуилендиамин 219, 331, 496
 Толуилендиизоцианат 219, 497
n-(*m*-)Толуиловая кислота 383, 385
 ангидрид 383
 Толуилонитрил 414
 Толуол 58, 59, 73, 461, 491, 554
 алкилирование 230, 237
 деалкилирование 72
 окисление 385
 окислительная конденсация 460
 сульфирование 316
 хлорирование 105
n-Толуолсульфокислота 136, 246
 «Транскат» процесс 149
 Триамин 537
 Триацетат глицерин 171
 Триацетин 199
 Трибутилфосфат 209, 519
 Трибутилфталат 519
 Три(гидроксиметил)нитрометан 335, 568
 Тринизобутиллалюминий 296, 298
 Трикрезилфосфат 209
 Тримеллитовая кислота 384
 Триметиламин 267
 Триметилбензол 58, 69, 237
 Триметилпентен-1 (-2) 54
 Триметилолпропан (Этриол) 200, 519, 560
 Триметилолэтан (Метриол) 200, 519, 560
 Триметилпентаны 250
 Триметилуксусная кислота 528
 Три(нитроксиметил)нитрометан 335
 Триоксид серы 315, 322
 «Триолефин» процесс 57
 Трифторид сурьмы 153, 154
 1,1,2-Трифтортрихлорэтан (Фреон-113) 158, 164
 Трифторхлорэтилен 104
 1,1,3-Трихлорацетат натрия 133
 1,2,4-Трихлорбензол 169
 Трихлоргидрин пентаэритрита 132, 133, 167
 Трихлорид фосфора 208
 Трихлортиофосфор 209, 210
 Трихлоруксусная кислота 135
 2,4,5-Трихлорфеноксиуксусная кислота (2,4,5-Т) 256
 Na-соль 170
 2,4,5-Трихлорфенол 130, 169
 1,1,1-Трихлорэтан (Метилхлороформ) 104, 117
 1,1,2-Трихлорэтан 104, 118, 126, 138, 139
 Трихлорэтилены 93, 118, 139, 148
 Триэтанолалюминий 296 сл.
 Триэтаноламин 272, 278
 Триэтиламин 267
 Триэтиленгликоль 272, 276
 Угледородное сырье см. также Ароматические углеводороды, Олефины, Парафины
 виды 23 сл., 36 сл.
 газификация термическая 88 сл.
 каталитическая конверсия 84 сл.
 каменные угли 64 сл., 88 сл.
 нефти 27 сл., 59 сл., 151, 321
 стабильность 34, 35
 Угледородные газы 25
 Угольная кислота
 азотпроизводные 218 сл.
 диэфиры 208
 Уксусная кислота
 дегидратация 394
 окислительное сочетание 436
 применение 392
 в реакциях 286
 синтез 178, 184, 190, 338, 389, 392, 420
 Уксусный ангидрид 184, 189 сл., 527
 Ультраформинг 62
 Уретаны 220, 221
 Уротропин 456, 545, 546
 Ускоритель вулканизации 221
 Установка
 жидкофазного ионно-каталитического хлорирования 119
 очистки продуктов хлорирования от HCl 109
 совмещенного хлорирования 141
 хлоргидринирования 121
 Утилизация побочных продуктов 19
 Фаворского реакция 466, 571
 Фактор нитрующей активности 330, 331
 Фенантрен 68
m-Фенилендиамин 331, 496
 Фенилизоцианат 222, 496
 N-Фенилкарбаминовая кислота, изопропиловый эфир (ИФК) 220
 Фенилтрихлорсилан 294
 α-Фенилэтанол 490, 491
 Фенол(ы) 10
 алкилирование 244 сл., 254 сл.
 аминирование 266
 выделение из продуктов коксования 67, 68

- Фенол (ы)**
 гидрирование 454, 489, 490, 505 сл.
 ингибирующая активность 356
 производство 356 сл.
 синтез 168 сл., 237, 315, 439, 503, 547
Фенолформальдегидные полимеры 456
Фенолсульфокислоты 246
Фенурон 222
Фишера — Тропша синтез 508
Флокулянты 215
Флюид-процесс 44
Формалин 456, 529
Формальдегид 10
 в реакциях 248, 249, 537 сл., 559, 568 сл.
 свойства 455
 синтез и производство 187, 219, 420, 438, 453 сл., 466, 510, 511
Фосген 10, 94 сл., 207, 218, 277
Фосгенирование аминов 218
Фосфорная кислота, эфиры 208 сл.
Фосфаты 266
Фреоны (Хладоны) 111, 155, 156
Фталевый ангидрид 10, 200, 338, 398, 402, 415, 416
Фталевая кислота
 гидрирование 491
 сложные эфиры 200
Фталонитрилы 414
Фтор 95, 96, 150
Фторид (ы)
 водорода 96, 152
 металлов 151, 153
Фторирование 95, 150 сл.
Фторолефины 157
Фторуглероды 150
Фумаровая кислота 415
Фунгициды 15
Фурфурол 52, 471

Халкон-процесс 429
Хемосорбция
 бутандиена 51
 кислорода 399
 реагентов 448, 449
 углеводородов 399
Хинон 406
Хладоны см. Фреоны
Хлор 93 сл., 323
Хлораль 93, 133 сл., 178, 209
Хлорангидриды кислот, амидирования 211
Хлоранилин 129, 496
Хлоратор 107, 108
Хлорбензол 129
 аминирование 262
 гидролиз 169
Хлоргидрирование 94
Хлорекс 189
Хлоргидрины 120 сл., 161, 162
Хлоргидринирование 120 сл.

Хлорден 142
Хлорид (ы)
 алюминия безводный 296
 водорода 96, 109, 110, 126 сл.
 -фториды сурьмы 154
Хлоринолиз 94, 137 сл.
Хлорирование
 аддитивное 94
 ароматических углеводов 98, 103, 104
 — — в ядро 128 сл.
 по атому азота 135, 136
 бутадиена-1,3 214
 газофазное 111 сл.
 жидкофазное 99, 104 сл.
 заместительное 129
 индуцированное 97
 кислородсодержащих соединений 133 сл.
 механизм 97
 окислительное 144 сл., 150, 169
 олефинов 98, 102, 103
 радикально-цепное 97 сл.
 с расщеплением связи 136 сл.
 селективность 100
 термокаталитическое 97, 99
 фотохимическое 98
4-Хлор-о-крезол 256
Хлоркарбонаты 207 сл.
Хлоркетоны 433
Хлорметаны 111, 132, 208
Хлорметилирование 537, 538
Хлорнафталины 129
м-Хлорнитробензол 496
Хлорнитрозоциклогексан 558
Хлороксид фосфора 208, 209
Хлоролефины 139, 159, 166 сл., см. также Хлорпроизводные соединения
Хлоролиз (Хлоринолиз) 94, 137 сл.
Хлоропрен 112, 126, 166, 282
Хлорорганические отходы, переработка 142 сл.
Хлороформ 111, 134, 178
Хлорофос 133, 209
Хлорпарафины 104, 105 см. также Хлорпроизводные соединения
Хлорпентаны 164, 165, 199, 259
Хлорпроизводные соединения
 алкилирующие агенты 228, 254 сл.
 ароматические 165, 166
 гидролиз 160 сл.
 дегидрохлорирование 161 сл.
 расщепление 94, 137 сл.
 реакционная способность 163
 в реакциях 258 сл., 295
 синтез 325
 фторирование 153 сл.
1-Хлорпропанол-2 120, 121
2-Хлорпропанол-1 121
Хлорпропилены 103
Хлорсиланы 153

Хлорстиролы 459, 460
Хлорсульфонилхлориды 325
Хлорсульфоновая кислота 306
Хлоругольная кислота, α -нафтиловый эфир 221
3-Хлор-N-фенилкарбаминовая кислота, изопропиловый эфир (хлор-ИФК) 220, 221
Хлорфеноксиацетаты 135
Хлорфеноксиуксусная кислота, соли 255
Хлорформиаты 207
Хлорциан 135, 409
Хлорциклогексан 558
Хлорэндиковый ангидрид 141, 142
Хлорэтан 93, 138, 296
 β -Хлорэтиламин
Хлорэтилены 140

Целлозольвы 15, 272 сл.
Целлюлоза 178
Цеолиты 28, 29, 230, 508
Цетановое число 337
Цетон 237
Цианамид кальция 222
Циангидрин 569, 570
ацетальдегида 216
Циановая кислота 218
Циануровая кислота, амиды 212, 222 сл.
Цианурхлорид 135, 212, 409
Циглера — Натта катализатор 296, 464
Циклизация углеводородов 36
Циклоалкилирование 226
Циклоалканоны 548
Циклоалканы, нитрозирование 555
Циклогексан 31, 60, 333, 438, 505, 547
нитрование 337
окисление 362, 454
расщепление 35
синтез 483
Циклогексанкарбоновая кислота 554
Циклогексанол 362, 454, 490, 505 сл.
Циклогексанон 362, 373 сл., 454, 505, 556
оксим 555
самоконденсация 549
Циклогексен 482, 490, 505
Циклогексиламин 496, 497
Циклогексилбензол 482
2-Циклогексиденциклогексанон 548
Циклододекан 374
Циклододеканон 374
Циклододекатриен 374
Циклододецен 400, 480, 481
Циклооктанон 480, 481
Циклооктен 400, 480, 481
Циклоолефины 480, 482
Циклопарафины 333, 334, 480

Циклопентадиен 53, 472, 480
Циклопентанон 374
Циклопентен 480, 481
м-(п-)Цимол 356 сл.
Цинка соли 132, 399
Цирам 221

Четыреххлористый углерод (Тетрахлорметан) 111

Щавелевая кислота 375 сл.
Щелочное плавление сульфокислот 315

Экстрагенты 14, 15, 209
Экстрактивная дистилляция фракции C_4 — C_5 51 сл., 471
Экстракция ароматических углеводов 67, 68
Электрокрекинг углеводородов 80
Элементорганические соединения 225
Эпихлоргидрин 112, 121, 122, 167, 170, 171, 275
Эпоксидирование 339, 424 сл.
Этан 23, 78, 79, 149
Этанол
из древесины (Гидролизный спирт) 178
окисление 392
применение и свойства 177, 178
синтез 173, 181 сл., 191, 514
хлорирование 133, 134
Этанолamines 45, 46, 211, 264 сл.
Этерификация 160, 192 сл.
при гетерогенном катализе 206
с гидролизом нитрилов 215, 216
жидкофазная 201 сл.
серной кислоты 304 сл.
ступенчатая фосгена 218
Этилацетат 199, 204 сл., 392
Этилбензол 69, 225, 236, 461
гидропероксид 460
Этилбромид 118, 124, 132
2-Этилгексанол 188, 200, 486, 519, 561, 562, 565
2-Этилгексеналь 561
Этилен 10
ацетоксилирование 438
гидрирование 479
гидроформилирование 519
гидрохлорирование 420
окисление 20, 402, 403, 421 сл., 433
окислительное сочетание с бензолом 460
— — с уксусной кислотой 431 сл.
— хлорирование 146 сл.
олигомеризация 299, 300
синтез 57, 149, 173, 481
Этиленбисдитиокарбаматы марганца (Манеб) 222
цинка (Цинеб) 222

Этиленгликоль 67, 272, 438, 514, 529
ди- и моноацетат 199
Этилендиамин 118, 263
Этилендиаминтетрауксусная кислота
263
Этиленимин 264
Этиленкарбонат 277
Этиленоксид
в реакциях 275 сл.
синтез 338 сл., 398, 410, 420 сл.
Этиленхлоргидрин 420
Этилендиацетат 393, 436, 527
Этилирование (Алкинольный синтез)
570

Этилмеркаптан 124, 258, 259
Этиловая жидкость 118, 129
Этилтолуол 237, 461
Этилхлорид 100, 123, 258, 259
Этилцеллозольв 276
Этилцеллюлоза 255
Этриол 560
Эфиросульфаты 309
Эфиры
алкилирующие агенты 228
сложные 487 сл.
фенола 207

Янтарная кислота 333, 375 сл.

Учебное издание

Николай Николаевич Лебедев

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
ОСНОВНОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО
И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА**

Редакторы *И. А. Захарьянц, Н. П. Лысова*
Художник *В. М. Пахомов*
Художественный редактор *Н. В. Носов*
Технический редактор *В. М. Скитина*
Корректор *Т. С. Васина*

ИБ № 2280

Сдано в наб. 04.08.87. Подп. в печ. 27.01.88.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2.
Гарнитура литературная. Печать высокая.
Усл. печ. л. 37,0+0,25 печ. л. форзац. Усл. кр.-отт. 37,5.
Уч.-изд. л. 40,87+0,33 уч.-изд. л. форзац. **Тираж**
11 540 экз. Заказ № 1298. Цена 1 р. 70 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия».
107076, Москва, Стромынка, 21

Отпечатано с набора Ленинградской типографии
№ 2 головного предприятия ордена Трудового
Красного Знамени Ленинградского объединения
«Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союз-
полиграфпрома при Государственном комитете
СССР по делам издательств, полиграфии и книж-
ной торговли.

198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29
в Ленинградской типографии № 4 ордена Трудо-
вого Красного Знамени Ленинградского объедине-
ния «Техническая книга» им. Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете
СССР по делам издательств, полиграфии и книж-
ной торговли. 191126, Ленинград, Социалистиче-
ская ул., 14.

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» ГОТОВИТ К ВЫПУСКУ
В 1989 ГОДУ КНИГУ:**

**Отходы нефтехимических производств
— сырье для органического синтеза**

Б. С. Никулин, В. С. Шеин, С. С. Злотский и др.

— 20 л.— 1 р. 30 к.

Приведены состав, строение и свойства различных побочных продуктов, являющихся ценным сырьем для органического синтеза и в производстве полимерных продуктов. Комплексно рассмотрены проблемы снижения отходов и создания процессов их переработки с учетом механизма реакций, лежащих в основе этих процессов.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников предприятий химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Книгу можно заказать заранее, до выхода ее из печати, в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу.

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» ГОТОВИТ К ВЫПУСКУ
В 1989 ГОДУ КНИГУ:**

Новые процессы органического синтеза

**М. А. Далин, Р. М. Масагутов, В. Г. Правдин
и др.;**

Под ред. С. П. Черныха.— 30 л.— 1 р. 80 к.

В книге представлена в обобщенном виде обширная информация о новых процессах органического синтеза. Особое внимание уделено процессам, наметенным к промышленной реализации. Описаны некоторые усовершенствованные крупнотоннажные процессы. Рассмотрены области применения получаемых продуктов, а также технико-экономические аспекты их получения и использования.

Предназначена для инженерно-технических и научных работников предприятий и институтов химической и нефтехимической промышленности. Полезна преподавателям и студентам вузов.

Книгу можно заказать заранее, до выхода ее из печати, в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу.