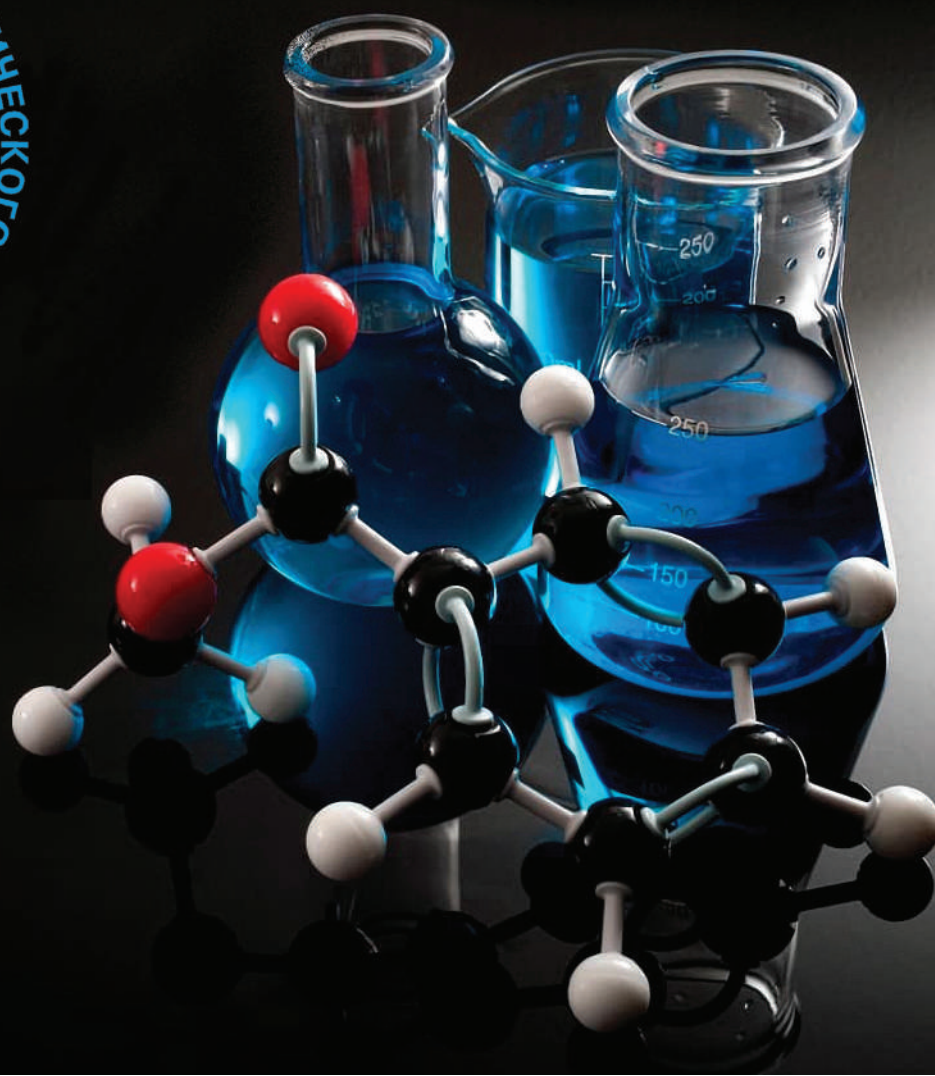


В. А. Журавлев
Т. С. Котельникова

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



Кемерово 2011



Министерство образования и науки Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Кузбасский государственный технический университет»

В. А. Журавлев Т. С. Котельникова

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Учебное пособие

Кемерово 2011

УДК 661.7(075)

Рецензенты:

Заведующий кафедрой органической химии Кемеровского института пищевой промышленности доктор технических наук, профессор, заслуженный химик Российской Федерации А. М. Мирошников

Кандидат химических наук, доцент кафедры общей физики Кемеровского государственного университета Н. И. Гордиенок

Журавлев, В. А. Химия и технология органических веществ: учеб. пособие / **В. А. Журавлев, Т. С. Котельникова** ; Кузбас. гос. техн. ун-т. — Кемерово, 2011. — 219 с. ISBN 978-5-89070-797-0

Пособие посвящено рассмотрению наиболее крупнотоннажных процессов органического синтеза.

Пособие подготовлено по дисциплине «Химия и технология органических веществ» для студентов специальности 240401 «Химическая технология органических веществ». Учебное пособие может быть также полезно студентам других химико-технологических специальностей и инженерно-техническим работникам химической и нефтехимической промышленности.

Ил. 40. Табл. 7. Библиогр. 15 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Кузбасского государственного технического университета.

УДК 661.7(075)

© Кузбасский государственный
технический университет, 2011

ISBN 978-5-89070-797-0

© Журавлев В. А., Котельникова Т. С.,
2011

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	5
Глава 1. СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА	6
1.1. Парафины	11
1.2. Олефины	22
1.3. Ацетиленовые углеводороды	34
1.4. Ароматические углеводороды	45
1.4.1. Каталитический риформинг	47
1.4.2. Получение ароматических углеводородов из продуктов коксования каменного угля	52
1.5. Оксид углерода и синтез-газ	61
Глава 2. ПРОЦЕССЫ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ	67
2.1. Хлорирование парафинов и их галогенпроизводных	71
2.2. Хлорирование ненасыщенных соединений	78
2.3. Хлорирование ароматических углеводородов	84
2.4. Процессы гидрохлорирования	88
2.5. Фторирование	93
Глава 3. ПРОЦЕССЫ ГИДРОЛИЗА, ГИДРАТАЦИИ, ДЕГИДРАТАЦИИ, ЭТЕРИФИКАЦИИ И АМИДИРОВАНИЯ	101
3.1. Гидролиз и щелочное дегидрохлорирование хлорпроизводных углеводородов	102
3.2. Процессы гидратации и дегидратации	107
3.2.1. Гидратация олефинов	111
3.2.2. Дегидратация спиртов	115
3.3. Процессы этерификации	119
Глава 4. ПРОЦЕССЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ	126
4.1. Алкилирование ароматических углеводородов	129
4.2. Алкилирование парафинов	135
4.3. Процессы β -оксиалкилирования	141
4.4. Процессы винилирования	150
Глава 5. ПРОЦЕССЫ СУЛЬФИРОВАНИЯ И СУЛЬФАТИРОВАНИЯ	155
5.1. Сульфирование	155

5.2. Сульфохлорирование и сульфоокисление	162
5.3. Сульфатирование	166
Глава 6. ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ	172
6.1. Окисление парафиновых углеводородов	177
6.2. Окисление олефинов	181
6.3. Окисление ароматических углеводородов	186
Глава 7. ПРОЦЕССЫ ГИДРИРОВАНИЯ И ДЕГИДРИРОВАНИЯ	197
7.1. Физико-химические основы процессов гидрирования и дегидрирования	200
7.2. Технология процессов дегидрирования	202
7.2.1. Дегидрирование алкилароматических углеводородов	202
7.2.2. Дегидрирование спиртов	207
7.3. Технология процессов гидрирования	211
Заключение	216
Список рекомендуемой литературы	217

ПРЕДИСЛОВИЕ

Промышленный органический синтез занимает ведущее место в химической промышленности цивилизованных стран. Продукты органического синтеза находят разнообразное применение в различных отраслях, в том числе: в производстве красок, эмалей, растворителей; мономеров для синтеза высокомолекулярных соединений; промежуточных продуктов для дальнейшего превращения; исходных продуктов для синтеза каучуков – основы для резинотехнической промышленности, в том числе шинной; ядохимикатов для борьбы с вредителями сельского хозяйства; органических удобрений и др.

Курс лекций «Химия и технология органических веществ» предназначен для преподавания профилирующей дисциплины студентам специальности «Химия и технология органических веществ» химико-технологических факультетов институтов и технических университетов. Он будет полезен также при преподавании курса «Основы химической технологии» для студентов, обучающихся по специальности «Экономика химической промышленности».

Содержание дисциплины базируется на таких дисциплинах химического профиля, как «Органическая химия», «Физическая химия», «Теория химико-технологических процессов», «Процессы и аппараты химических производств».

Курс лекций включает подробное рассмотрение источников сырья для промышленности органического синтеза и основные направления химической переработки сырья с учетом его физических и химических свойств. Приведены технологические схемы производств, выполненные в соответствии с требованиями ГОСТов ЕСКД.

Предлагаемое учебное пособие позволит студентам изучить основные технологии промышленности основного органического и нефтехимического синтеза и научит на основе полученных знаний углублять и расширять кругозор инженера химикотехнолога.

Учебное пособие разработано при совместном участии соавторов.

1. СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Говоря о сырьевой базе промышленности органического синтеза, следует, прежде всего, сказать, что основой ее на протяжении многих десятилетий являлась и является нефтехимия, основоположником которой был Д. И. Менделеев. Путем различных методов переработки из нефти получают парафины, олефины, ароматические углеводороды, из которых в свою очередь получают миллионы органических соединений самого разнообразного строения и назначения. Уже во второй половине XIX в. велась промышленная добыча нефти. В конце XIX в. Россия поставляла на мировой рынок больше половины мировой добычи и в этом направлении, безусловно, занимала ведущее место. Оценка мировых запасов нефти менялась по мере развития науки геологии и открытия новых месторождений. Да и сама-то оценка началась с 1920 г., и тогда считалось, что запасы нефти в земной коре составляют 8 млрд. т. Затем эта цифра стала довольно быстро расти, и, например, в 1969 г. она уже равнялась 260 млрд. т.

По самым последним данным Института нефти и газа Российской Федерации ситуация с нефтью выглядит следующим образом.

Общие мировые запасы составляют 486 млрд. т. Из них 121 млрд. т уже «достали» из недр, 160 млрд. т находится в доказанных месторождениях, и 205 млрд. т еще предстоит найти (это прогнозные ресурсы). При мировой добыче нефти 4 млрд. т/год запасов нефти должно хватить примерно на 40 лет. Эта цифра с какими-то отклонениями от нее подтверждается различными источниками. Цифра средняя – у каждой страны свои ресурсы и свои потребности. В Мексике, например, прогнозируется исчерпание через 8 – 10 лет.

Основными нефтедобывающими являются 15 стран, входящих в так называемый «Клуб миллионеров», суточная добыча нефти которых превышает 1 млн. барр. (1 баррель = 159 л). К ним относятся: Саудовская Аравия, Россия, Мексика, Великобритания, Ирак, Нигерия, США, Иран, Китай, Венесуэла, Норвегия,

Индонезия, Канада, Кувейт, Ливия. Доля этих 15 стран в общей мировой добыче нефти составляет 75,2 %.

По некоторым данным «география» и доля в мировых запасах выглядит следующим образом:

– Ближний Восток	67 %
– Латинская Америка	9 %
– Западная Африка	7 %
– Россия	6 %
– Западная Европа	3 %
– Китай и Юго-Восточная Азия	3 %

Россия при этом добывает нефти около 12 % от всей добываемой в мире. Наша страна располагает огромными потенциальными ресурсами – 65 % из общих запасов еще не разведано. Около 80 % неразведанных запасов приходится на Западную и Восточную Сибирь. Около 70 % российской нефти добывают в Тюменской области, точнее – в Ханты-Мансийском автономном округе.

Пик добычи нефти в России пришелся на 1988 г., когда из недр было извлечено 568,5 млн. т. С 1991 по 1996 гг. добыча упала вначале до 458 млн. т/год и затем – до 297,6 млн. т/год. С 1997 г. добыча стала расти, и в 2000 г. составила 323 млн. т. По прогнозам в ближайшей перспективе в России будут добывать не менее 350 млн. т/год.

По мнению специалистов Института нефти и газа, России на XXI столетие своей нефти должно хватить. Если учесть, что в мире постоянно открывают новые месторождения и прирост запасов нефти на каждые 10 лет около 3 %, можно считать, что и во всем мире нефти может хватить на XXI век.

Говоря об исчерпании нефти, следует иметь в виду, что коэффициент ее использования для химических целей близок к КПД паровоза (10 – 12 %). Остальная нефть расходуется на энергетические нужды и в качестве моторного топлива для карбюраторных, дизельных и ракетных двигателей. В этой связи представляют большой интерес альтернативные виды энергии. Среди возможных источников рассматриваются энергия ветра в ветряных двигателях, расположенных на вышках высотой 20 – 25 м; энергия солнца в местах с большим числом солнечных дней в году; энергия подземных источников (Сахалин, Курильские остро-

ва) и др. Большой интерес представляет создание автомобиля на электрической тяге с использованием энергоемких и легких аккумуляторов. Особый интерес в качестве топлива для автомобильных двигателей представляет водород. Принципиально вопрос использования водорода для этих целей был рассмотрен и частично решен 70 – 80 лет назад, однако развития это направление не получило. В настоящее время водород считают основой энергетики XXI века. Есть информация о том, что в 2003 году президент США утвердил предложение парламента о выделении 1,2 млрд. долл. на первые пять лет для разработки к 2020 году автомобиля с водородным двигателем. Если бы проблемы расширения энергетической базы были успешно решены, то доля использования нефти на эти нужды резко снизилась бы и вопрос исчерпания нефти отодвинулся на долгие годы.

Другим источником сырья для органического синтеза является газ. Известно, что существуют четыре разновидности газообразного сырья:

- попутный газ, сопутствующий месторождению нефти и заполняющий полости в земной коре над слоем нефти;
- газ стабилизации нефти – газ, растворенный в нефти и выделяемый при ее первичной переработке;
- газ газоконденсатного месторождения. Этот газ обогащен жидкими легкокипящими углеводородами и отделяется от конденсата при снижении давления;
- собственно природный газ, месторождение которого не связано с месторождением нефти.

Не вдаваясь пока в подробности рассмотрения состава всех видов газообразного сырья, отметим, что, например, природный газ содержит до 98 % метана. Использование его для химических нужд определяется тремя главными направлениями:

- пиролизом до ацетилена и далее богатыми возможностями превращения ацетилена;
- конверсией в синтез-газ с разным соотношением оксида углерода и водорода с последующим получением парафинов, олефинов, метанола и многих других продуктов;
- последовательным хлорированием с получением на основе хлорпроизводных метана растворителей, промежуточных продуктов для получения, например, фреонов и др.

Разведанные запасы газа в земной коре превышают 60 трлн. м³, а прогнозируемые оцениваются в 200 трлн. м³. Крупнейшие газовые месторождения находятся в Алжире, США, Иране, Нидерландах.

Россия по запасам газа относится к ведущим странам мира. Потенциальные запасы его около 30 трлн. м³. По данным различных источников от 75 до 90 % газа добывают в Тюменской области. Совсем недавно открыто и доказано месторождение газа в Кузбассе. Запасы его оцениваются в 3 трлн. м³.

Масштабы добычи природного газа велики и непрерывно возрастают. В России в последнее время добывают около 600 млрд. м³/год.

Если проанализировать ситуацию по газу и провести некоторые арифметические вычисления, то окажется, что разведанных запасов может хватить примерно на 40 лет, а прогнозируемых более чем на 100 лет. Как видим, нефть и газ по своим запасам и времени исчерпания сопоставимы.

Третьим источником сырья для промышленности органического синтеза является каменный уголь. Это одно из самых древних ископаемых в обозримом прошлом. В Англии, например, каменный уголь начали добывать в XIII веке. На протяжении столетий его использовали в качестве топлива и в относительно небольших масштабах. Промышленное использование каменного угля началось в основном в XVIII веке в связи с развитием металлургической промышленности. Использование угля в химической промышленности началось позднее, и связано это было с одним из главных и старых методов переработки угля – коксованием. Говоря о химической ценности продуктов коксования, следует указать прежде всего на так называемый сырой бензол, который выделяется методами абсорбции и десорбции из коксового газа. Путем дальнейшей переработки сырого бензола из него выделяют бензол, толуол, ксилолы. Выход этих продуктов невелик (около 1 % от загружаемой на коксование шихты), но огромные масштабы коксования (миллионы тонн кокса в год) позволяют получать указанные химические соединения в большом количестве. Из коксового газа выделяют еще один продукт – каменноугольную смолу (КС). В состав КС входит несколько сот органических соединений, среди которых можно назвать: нафталин, ан-

трацен, антрахинон, фенантрен, карбазол, инден, тиофен и многие другие. По производству этих продуктов альтернативы коксохимической промышленности нет. И в этом уникальность каменного угля.

Следует назвать еще два направления переработки твердого топлива: гидрогенизация и газификация.

Гидрогенизация заключается в превращении органической части угля в жидкие продукты, обогащенные водородом. В промышленном масштабе этот процесс впервые был осуществлен в 30-х годах XX века в Германии. В настоящее время в различных странах мира работают установки производительностью от 200 до 1600 т/сут. Гидрогенизация представляет собой деструктивный каталитический процесс, протекающий при температуре 400 – 560 °С под давлением водорода 20 – 70 МПа. В результате этого процесса образуется смесь алканов и алкенов различной молекулярной массы с примесью ароматических углеводородов. Изначально процесс был предназначен для производства моторных топлив, но состав продуктов позволяет использовать их в качестве химического сырья.

Газификация – это процесс превращения органической части твердого топлива в газообразные продукты путем воздействия на него окислителей. Состав газа зависит от условий процесса и типа окислителя. Наибольший интерес представляет процесс газификации, в результате которого получается продукт с максимальным содержанием CO и H₂, а это ничто иное, как синтез-газ. Один из способов газификации, в котором в качестве окислителя используют кислород и водяной пар, дает возможность получить газ состава: CO – 66 %, H₂ – 31 %, CO₂, CH₄, N₂ – по 1 %.

«География» запасов угля обширна – его добывают во многих странах мира.

В нашей стране наиболее крупные месторождения находятся в Кузбассе (700 млрд. т) и в Канско-Ачинском угольном бассейне (447 млрд. т). Остальные месторождения намного мельче: Подмосковский угольный бассейн, г. Артем на Дальнем Востоке, Воркута, Нерюнгри (Якутия), остров Шпицберген (Грумант). Некоторая часть Донбасса (Ростовская область) находится на территории России. По последним данным угля в России хва-

тит на 600 – 700 лет, поэтому с уверенностью можно считать, что у углехимии большое будущее.

И, последнее, о чем нельзя не сказать, перечисляя источники сырья для органического синтеза. В литосфере Земли находятся несметные количества запасов кальцита (известняка, карбоната кальция). Он является исходным продуктом для карбидного способа получения ацетилена. Разнообразны способы переработки этого продукта (о чем будет сказано) с получением многих ценнейших химических соединений, в том числе ключевых продуктов промышленности органического синтеза – этилена и бензола.

Резюмируя все выше сказанное, можно сделать главный вывод – в обозримом будущем промышленности органического синтеза ничто не угрожает даже в случае полного истощения запасов нефти и газа.

1.1. Парафины

Как известно, родоначальником парафинового ряда является метан. Затем следуют этан, пропан, бутан и т. д.

Парафины (алканы) от метана до пропана имеют одну изомерную форму, от бутана алканы начинают «ветвиться», и чем длиннее углеводородная цепь, тем больше изомеров.

Для промышленности органического синтеза используют низшие парафины (от C_1 до C_5), получаемые чаще в индивидуальном виде из газообразного природного сырья, и высшие (примерно от C_{10} до C_{40}), получаемые из нефтяного сырья и используемые в виде смесей с разным числом углеродных атомов.

Технические свойства и применение парафинов

Низшие парафины от метана до бутанов при обычных условиях являются газообразными веществами, пентаны – низкокипящими жидкостями (табл. 1.1). Метан относится к трудносжижаемым газам, остальные газообразные парафины конденсируются в жидкость под тем или иным давлением с одновременным охлаждением. Следует отметить, что разница в температурах ки-

пения различных изомеров достаточно велика. Это позволяет разделять изомеры методом ректификации.

Таблица 1.1

Свойства низших парафинов

Парафин	Формула	Температура кипения, °С
Метан	CH_4	-161,6
Этан	$\text{CH}_3\text{--CH}_3$	-88,6
Пропан	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	-42,1
<i>n</i> -Бутан	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	-0,5
Изобутан	$\text{CH}_3\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}_3$	-11,7
<i>n</i> -Пентан	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	+36,1
Изопентан	$\text{CH}_3\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	+27,8
Неопентан	$\text{CH}_3\text{--C}(\text{CH}_3)_2\text{--CH}_3$	+9,5

Низшие парафины плохо растворяются в воде и полярных жидкостях (низших спиртах, альдегидах, кетонах), но растворяются в других углеводородах и поглощаются твердыми сорбентами, например активированным углем. Их способность сорбироваться возрастает с увеличением молекулярной массы, что используется для разделения абсорбцией и адсорбцией.

Низшие парафины образуют с воздухом взрывоопасные смеси, поэтому производства, связанные с их получением или использованием в качестве сырья, относятся к категории «А» (повышенная пожаро- и взрывоопасность). Токсичность низших парафинов относительно невелика по сравнению со многими другими органическими соединениями, но учитывать ее необходимо, так как влияние веществ на организм зависит от их содержания в воздухе и времени воздействия.

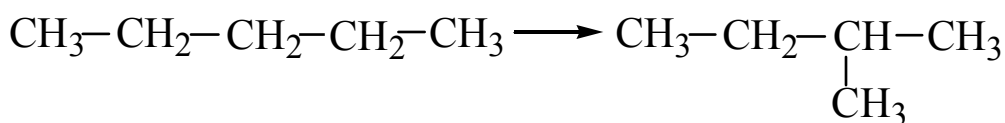
Из высших парафинов практическое значение в качестве исходных веществ для органического синтеза имеют в основном высшие парафины нормального строения (с прямой цепью углеродных атомов). Индивидуальные их представители до C_{16} при комнатной температуре представляют собой жидкости, свыше

C_{16} – твердые вещества, температура плавления которых постепенно возрастает с удлинением углеродной цепи.

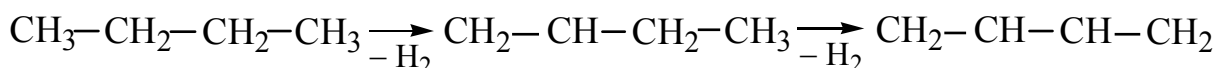
Высшие парафины получают только из нефти. При выделении из нефтепродуктов *n*-парафины получают в виде смесей, из которых основное значение имеют так называемые мягкие парафины ($C_{11} - C_{20}$) и твердые парафины ($C_{20} - C_{40}$). Мягкие парафины плавятся до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, твердые – при температуре $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше.

Синтезы на основе парафинов

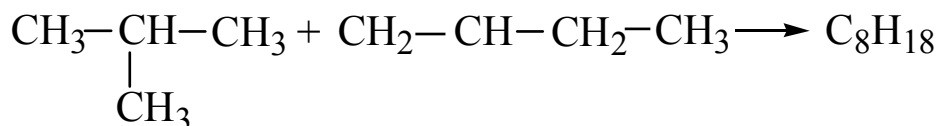
1. Изомеризация для получения изобутана и изопентана



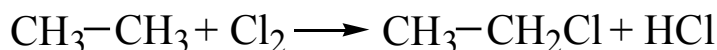
2. Дегидрирование в олефины и диены для получения полимеров и синтетических каучуков



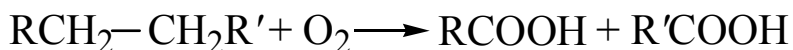
3. Алкилирование для получения высокооктанового моторного топлива для карбюраторных двигателей



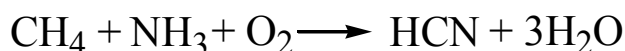
4. Хлорирование для производства растворителей, ядохимикатов, промежуточных продуктов



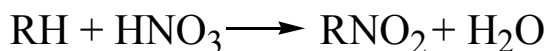
5. Окисление в карбоновые кислоты



6. Окислительный аммонолиз метана



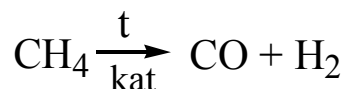
7. Нитрование для получения алифатических нитросоединений



8. Пиролиз метана до ацетилена



9. Конверсия метана в синтез-газ



Как уже было сказано, низшие парафины получают из газообразного сырья: природного, попутного, газа стабилизации нефти, газа газоконденсатных месторождений (газовых конденсатов).

Природный газ используют главным образом как источник метана, поскольку в нем содержится незначительное количество его гомологов. В ряде случаев (пиролиз до ацетилена, конверсия в синтез-газ) природный газ используют без предварительной очистки.

Попутные газы и газы стабилизации нефти являются источниками получения парафинов $\text{C}_3 - \text{C}_5$.

Для переработки попутных газов с целью извлечения индивидуальных углеводородов используют методы конденсации, абсорбции и десорбции, которые обязательно комбинируют с последующей ректификацией.

Конденсационно-ректификационный способ (способ низкотемпературной ректификации) состоит в использовании одновременно высокого давления и низкой температуры для сжижения газов и последующей ректификации. Этот способ значительного распространения не получил в связи с высоким расходом энергии на сжатие и охлаждение газов.

При адсорбционно-ректификационном способе разделения попутного газа используют непрерывно действующие адсорберы с движущимся сверху вниз слоем активированного угля. Для десорбции углеводородов уголь обрабатывают водяным паром, после чего осушают горячим газом, например воздухом. Парафины с большим числом углеродных атомов поглощаются углем в первую очередь, что позволяет достаточно четко проводить разделение углеводородов. Из-за значительных капитальных вложений, связанных с обеспечением транспортировки адсорбента, этот метод также не получил широкого распространения.

Наиболее широко для разделения попутных газов используется абсорбционно-ректификационный метод. Суть его состоит в том, что газы поглощаются в абсорбере под давлением и при низкой температуре подходящим абсорбентом. При этом поглощаются в основном углеводороды $C_3 - C_5$, а углеводороды C_1 и C_2 выводятся из верхней части абсорбера и идут на дополнительное разделение. Поглощенные углеводороды последовательно отгоняют из следующих колонн и, при необходимости, конденсируют и подвергают дальнейшей ректификации. Регенерированный абсорбент охлаждают и возвращают в абсорбер.

Технологическая схема абсорбционного разделения попутного газа с применением абсорбционно-отпарных колонн представлена на рис. 1.1.

По этой схеме исходный газ сжимается трехступенчатым компрессором до 1,2 – 2,0 МПа в зависимости от состава углеводородов. После сжатия газ проходит холодильники 2 и сепаратор 3 для отделения воды и затем поступает в среднюю часть абсорбционно-отпарной колонны 4, орошаемой охлажденным абсорбентом. Им обычно служат бензиновая или лигроиновая фракции первичной (атмосферной) перегонки нефти. Верхняя часть колонны 4 работает как абсорбер, из газа при этом полностью поглощаются углеводороды C_5 и высшие, около 95 % бутанов и около 80 % пропана. Непоглощенные газы, состоящие в основном из метана и этана, выходят с верха колонны, и их можно использовать в качестве топливного газа или разделять на метан и этан каким-либо методом.

В нижней части колонны 4 за счет обогрева куба происходит отгонка из абсорбента метана и этана, растворившихся в нем на стадии абсорбции. В куб колонны стекает насыщенный абсорбент, содержащий только незначительное количество этана.

Насыщенный абсорбент из куба колонны 4 проходит теплообменник 5, где подогревается горячим регенерированным абсорбентом, и направляется в десорбер 6, предназначенный для отгонки углеводородов C_3 и C_4 . Он работает как обычная ректификационная колонна, обогреваемая снизу глухим паром и орошаемая сверху пропан-бутановой фракцией.

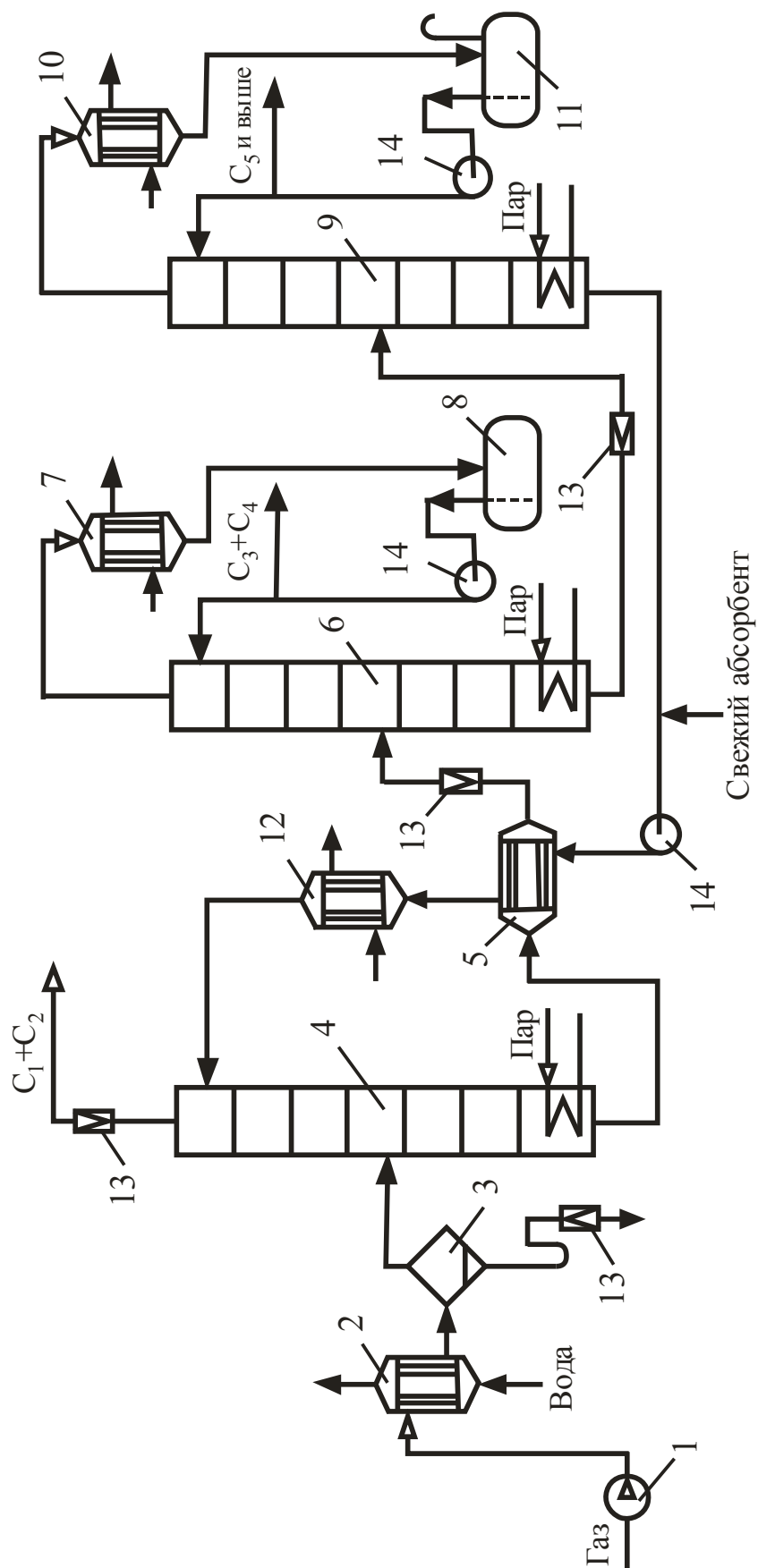


Рис. 1.1. Технологическая схема абсорбционного разделения попутного газа:

1 – компрессор; 2, 12 – холодильники; 3 – сепаратор; 4 – абсорбционно-отпарная колонна; 5 – теплообменники; 6, 9 – десорберы; 7, 10 – холодильники-конденсаторы; 8 – сборник пропан-бутановой фракции; 11 – сборник газового бензина; 13 – редукционный клапан; 14 – насосы

Повышенное давление в десорбере (1,1 – 1,2 МПа) обеспечивает конденсацию верхнего продукта водой в конденсаторе 7. Конденсат стекает в сборник пропан-бутановой фракции 8, откуда часть его подается на орошение колонны 6, а остаток выводится с установки в виде сжиженного газа или подвергается ректификации для выделения индивидуальных углеводородов. Кубовая жидкость десорбера 6 через дроссельный вентиль 13, снижающий давление почти до атмосферного, поступает в десорбер. Здесь из нее отгоняются углеводороды C_5 и выше (так называемый газовый бензин), которые после конденсации и охлаждения в холодильнике 10 стекают в сборник 11. Часть газового бензина поступает на орошение колонны 9, остальное количество выводится из системы в виде готового продукта или направляется на дальнейшее выделение пентанов. Кубовая жидкость из десорбера 9 представляет собой регенерированный абсорбент. Он охлаждается в теплообменнике 5 и холодильнике 12, после чего возвращается на верхнюю тарелку абсорбционно-отпарной колонны 4.

Выделение высших парафинов из нефтепродуктов

Главным источником жидких и твердых парафиновых углеводородов является нефть. Напомним, что нефть состоит главным образом из парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов с примесью других соединений. В зависимости от месторождения соотношение в нефти указанных углеводородов заметно меняется. Преобладающее содержание в нефти тех или иных углеводородов позволяет классифицировать ее как нефть с парафиновым, нафтеновым или ароматическим основанием. В наиболее распространенной нефти с нафтеновым основанием содержится 85 – 90 % (масс.) нафтенов, в парафинистых нефтях моноциклические нафтены содержатся в количестве 20 – 30 %. Нефть с ароматическим основанием встречается крайне редко. В нефтях с парафиновым и нафтеновым основанием содержание ароматических углеводородов, как правило, не превышает 10 %.

Каждый класс углеводородов в нефти представлен многочисленными гомологами и изомерами: парафины присутствуют в виде нормальных и разветвленных изомеров; нафтены – пяти- и шестичленных циклов, с одной или несколькими алкильными

группами разной длины; ароматические углеводороды содержатся в виде бензола и его ближайших гомологов (толуола и ксилолов); имеются в некотором количестве ароматические углеводороды с конденсированными циклами (нафталин, антрацен и их гомологи). Ввиду сложного состава нефти выделить из нее индивидуальные углеводороды прямой перегонкой практически невозможно. Поэтому при переработке нефти сначала получают довольно широкие фракции, также представляющие собой сложные смеси углеводородов. Начальной стадией переработки является прямая перегонка при атмосферном давлении, при которой из нефти выделяются фракции с различными температурами выкипания (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Температуры выкипания различных фракций нефти

Фракция	Температура выкипания, °С
Бензин	28 – 180
Лигроин	120 – 235
Керосин	180 – 300
Газойль	250 – 360
Мазут	выше 360

Прямогонный бензин может применяться как моторное топливо, хотя имеет низкое октановое число. Он содержит 3 – 10 % ароматических, 12 – 30 % нафтенных, 60 – 80 % нормальных парафиновых, 1 – 2 % непредельных углеводородов и до 0,2 % серы. Более тяжелые бензиновые фракции направляют на риформинг для получения высококачественного моторного топлива с высоким октановым числом.

Лигроин (нафта) используется как растворитель в лакокрасочной промышленности, как экстрагент. Тяжелые лигроиновые фракции используют в качестве исходного продукта в процессах риформинга.

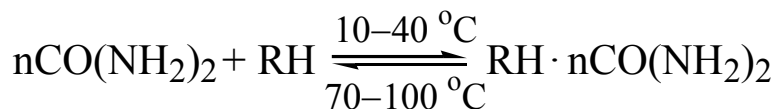
Керосин на протяжении многих десятилетий, включая 60-е годы прошлого столетия, использовали для осветительных целей и в качестве бытового топлива в примусах и керогазах. Как быто-

вое топливо керосин используется и в настоящее время: в садовых домах, в туристических палатках и т. д. Но основное его количество, конечно, используется в качестве горючего для некоторых типов самолетов, тракторов, в жидкостных ракетных системах.

Газойль служит дизельным топливом, сырьем для каталитического крекинга, абсорбентом (поглотительным маслом) и др.

Мазут – остаток от атмосферной перегонки нефти – подвергается далее вакуумной перегонке для получения смазочных масел разного состава и назначения (солярового, веретенного, трансформаторного и др.), и наконец, остаток от вакуумной перегонки (гудрон) используют для производства асфальта, нефтяного безольного кокса и других продуктов.

Насыщенные углеводороды $C_{10} - C_{20}$ чаще получают методом карбамидной депарафинизации керосиновых и газойлевых фракций. Известно, что *n*-парафины образуют с карбамидом (мочевиной) кристаллические продукты. Если нефтяную фракцию смешать с насыщенным водным (или спиртовым) раствором карбамида при $10 - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, то выпадает кристаллический осадок, который после фильтрования и обработки горячей водой или паром разлагается с выделением карбамида и смеси *n*-парафинов:



При обработке фракций богатых парафином во избежание чрезмерного загустевания массы при кристаллизации применяют легкокипящий растворитель (хлористый метилен), который затем регенерируют и возвращают в процесс.

Карбамидную депарафинизацию можно использовать для любых нефтепродуктов, включая бензин, керосин, легкий газойль и их более узкие фракции. Недостатком этого процесса является относительно невысокая избирательность, при котором частично извлекаются изопарафины и другие углеводороды с достаточно длинными прямыми цепями углеродных атомов.

Технологическая схема карбамидной депарафинизации представлена на рис. 1.2.

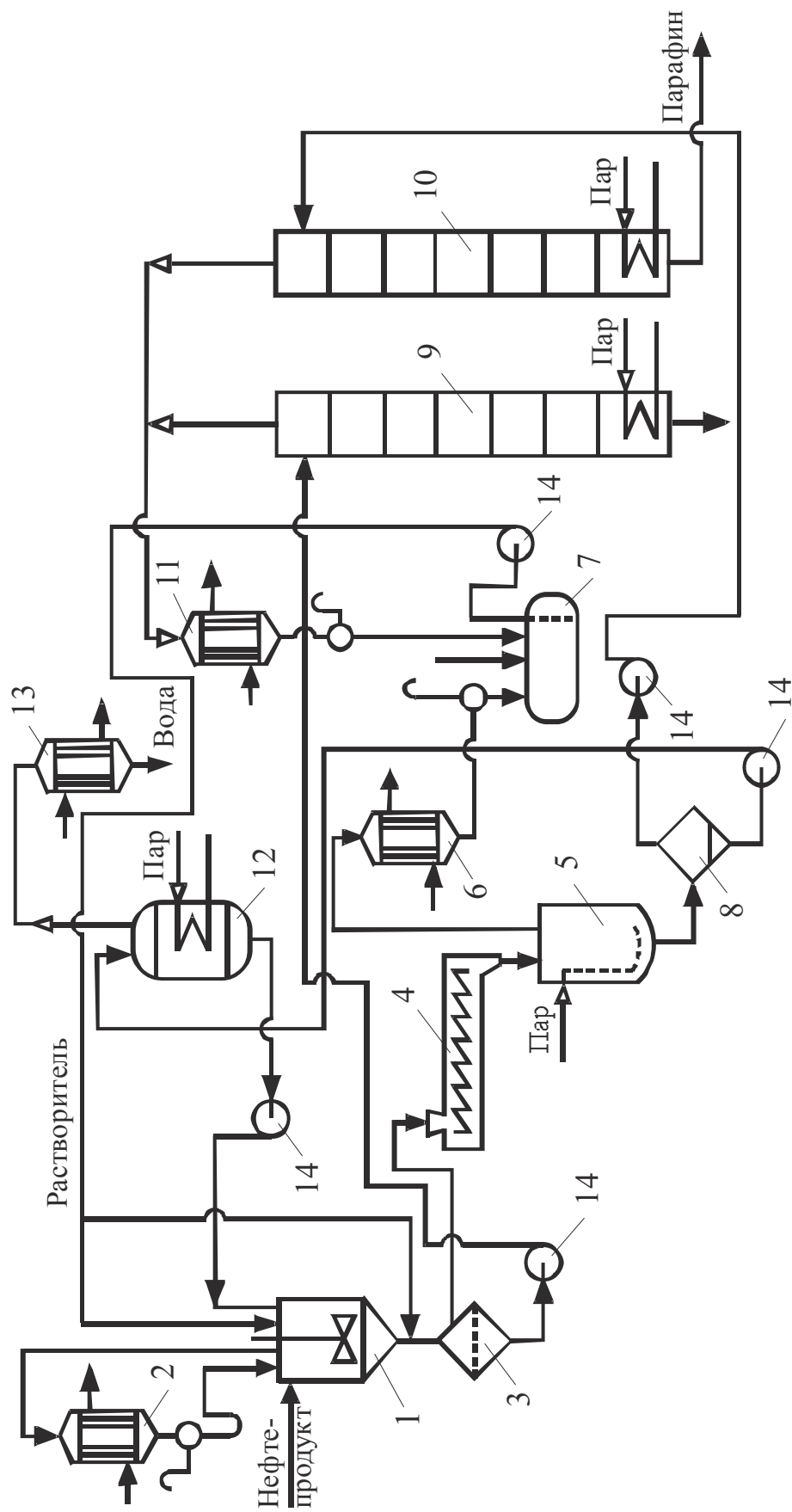


Рис. 1.2. Технологическая схема карбамидной депарафинизации нефтепродуктов:

1 – кристаллизатор; 2, 6, 11, 13 – холодильники-конденсаторы; 3 – фильтр; 4 – шнек; 5 – аппарат для разложения; 7 – сборник растворителя; 8 – сепаратор; 9, 10 – отпарные колонны; 12 – выпарной аппарат; 14 – насосы

В кристаллизатор 1 подают примерно равные объемы парафинистого нефтепродукта, хлористого метилена и насыщенного при 70 – 80 °С водного раствора карбамида. Кристаллы аддукта (смеси продуктов) выпадают очень быстро.

Выделяющееся тепло отводится за счет испарения легкокипящего хлористого метилена. Его пары конденсируются в холодильнике-конденсаторе 2, и растворитель возвращается в кристаллизатор, благодаря чему в кристаллизаторе поддерживается температура 35 – 45 °С. Образовавшаяся масса направляется далее на фильтр 3 (или центрифугу) с промывкой осадка хлористым метиленом. Кристаллы твердого продукта транспортируются шнеком 4 в аппарат 5, где он обрабатывается острым паром.

Увлеченный кристаллами хлористый метилен отгоняется, конденсируется в холодильнике-конденсаторе 6 и стекает в сборник 7. Жидкость из аппарата 5 отстаивается в сепараторе 8 (нижний слой – водный раствор карбамида, верхний – парафин). Горячий парафин из сепаратора 8 и депарафинированный нефтепродукт из фильтра 3 поступают соответственно в колонны 10 и 9, где от них отгоняется растворитель. Пары его конденсируются в холодильнике-конденсаторе 11, и хлористый метилен стекает в сборник 7. Парафин и очищенный нефтепродукт выводятся из кубов колонн 10 и 9. Водный раствор карбамида из сепаратора 8 в выпарном аппарате 12 доводят до состояния насыщенного при 70 – 80 °С водного раствора и снова подают в кристаллизатор.

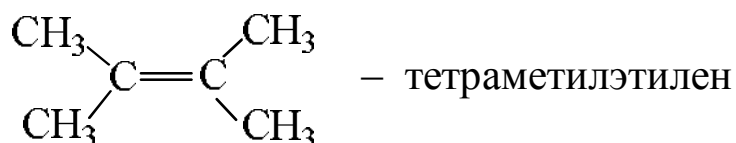
Парафин, полученный карбамидной депарафинизацией, содержит жидкие масла. Его можно очищать тем же методом «выпотевания», что и при выделении парафина обычной кристаллизацией. В ряде случаев парафин требуется очищать также от ароматических углеводородов, присутствие которых нежелательно при его химической переработке. Деароматизацию можно вести концентрированной серной кислотой или олеумом – с ними парафины не реагируют, а ароматические соединения образуют сульфокислоты, легко извлекающиеся из органического слоя.

Целесообразным является метод деароматизации твердыми адсорбентами. В очищенном парафине, предназначенном для химической переработки, допускается примесь до 0,5 % ароматических углеводородов, 0,01 % серы и не более 10 % изопарафинов.

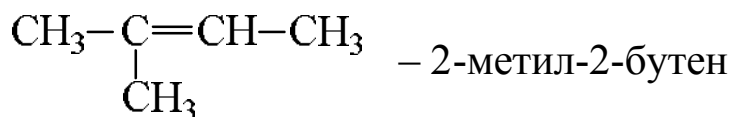
1.2. Олефины

Гомологический ряд олефинов (алкенов, непредельных углеводородов) начинается с этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Характерной структурной чертой этих соединений является двойная связь.

Олефины чаще всего называют по тривиальной номенклатуре, добавляя к названию соответствующего радикала предельного углеводорода окончание *-ен* (этилен, пропилен, бутилен и т. д.). По другому варианту их обозначают как производные этилена, например:



Реже используют систематическую номенклатуру, в основу которой положено название алкана с заменой окончания *-ан* на *-ен*: этен, пропен, бутен и т. д. В этом случае цифрой через дефис указывают номер атома углерода, от которого начинается двойная связь, например:



Кроме того, в химии производных олефинов часто используют радикальную номенклатуру. Радикалы, содержащие двойную связь, называют: $\text{CH}_2\text{€CH}$ – винил, $\text{CH}_2\text{€=}$ – винилиден, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ – аллил и др.

С физической точки зрения олефины от этилена до бутиленов при обычных условиях являются газами, амилены (пентены) C_5H_{10} – низкокипящие бесцветные жидкости. Температуры кипения этих веществ приведены в табл. 1.3.

Все низшие олефины образуют с воздухом взрывоопасные смеси, поэтому, как и в случае с низшими парафинами, производства, связанные с их получением или использованием в качестве сырья, по взрыво- и пожароопасности относятся к категории «А».

По токсичности олефины близки к парафинам – оказывают при вдыхании паров наркотическое действие.

Таблица 1.3

Температуры кипения низших олефинов

Олефин	Температура кипения, °С
Этилен	–103,7
Пропилен	–47,7
Бутен-1	–6,3
<i>цис</i> -Бутен-2	+3,7
<i>транс</i> -Бутен-2	+0,9
Изобутилен	+6,9
<i>н</i> -Пентены	30,0 – 37,0
Изопентены	20,1 – 38,6

Важным отличием олефинов от парафинов с тем же числом углеродных атомов является более высокая растворимость и способность сорбироваться. Они лучше, чем парафины, поглощаются твердыми сорбентами, хорошо растворяются в полярных жидкостях, таких как ацетон, фурфурол и др. Это позволяет выделять их из смесей различными методами, из которых наибольшая эффективность достигается при экстрактивной перегонке.

Высшие олефины (от C_6 до C_{18}) являются жидкостями, температуры кипения которых возрастают с увеличением числа углеродных атомов. Для примера приведем температуры кипения олефинов $C_6 - C_{12}$ с прямой цепью (табл. 1.4).

Таблица 1.4

Температуры кипения высших олефинов

Олефин	Температуры кипения, °С
<i>н</i> - C_6H_{12}	63,5 – 68,0
<i>н</i> - C_8H_{16}	121,0 – 126,0
<i>н</i> - $C_{10}H_{20}$	170,0 – 175,0
<i>н</i> - $C_{12}H_{24}$	213,0 – 218,0

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

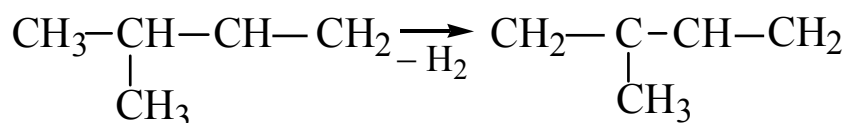
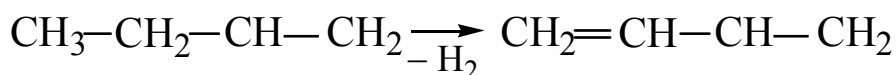
Ввиду доступности и высокой реакционной способности олефины имеют очень большое значение в промышленности органического синтеза. Ключевым продуктом органического синтеза является этилен. Мировые масштабы его производства и потребления около 50 млн. т/год. Широко используются пропилен и бутилены, в меньшей мере – амилены и высшие олефины.

Синтезы на основе олефинов

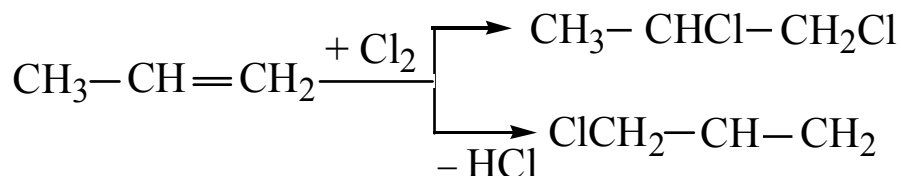
1. Полимеризация с получением высокомолекулярных соединений



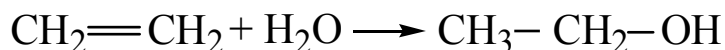
2. Дегидрирование с получением диеновых углеводородов – мономеров для производства синтетических каучуков



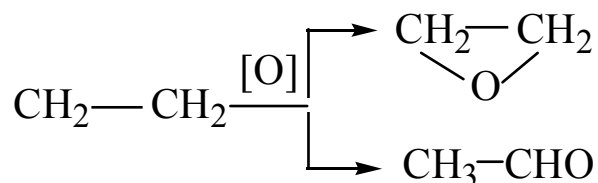
3. Хлорирование для синтеза промежуточных соединений, ядохимикатов, растворителей, мономеров



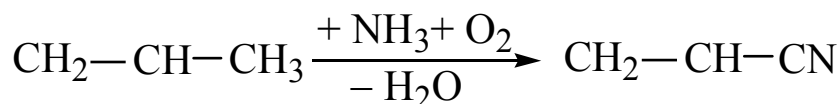
4. Гидратация в алифатические спирты



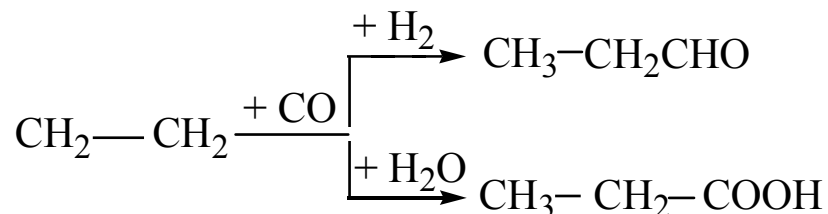
5. Окисление с получением α-оксидов, альдегидов, кетонов и других кислородсодержащих соединений



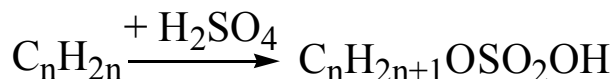
6. Окислительный аммонолиз пропилена в акрилонитрил



7. Оксосинтез с получением альдегидов, спиртов, карбоновых кислот



8. Сульфатирование высших олефинов с получением поверхностно-активных веществ (ПАВ) типа алкилсульфатов

*Способы получения олефинов*

В отличие от парафинов, которые не синтезируют, а выделяют из газообразного и нефтяного сырья, олефины получают методом синтеза. Принципиально существуют различные способы получения соединений с двойной связью, например, дегидрохлорированием хлорпарафинов и дегидратацией спиртов. В курсе органической химии приводятся и другие способы получения олефинов, однако большинство из них не могут быть использованы для промышленных целей.

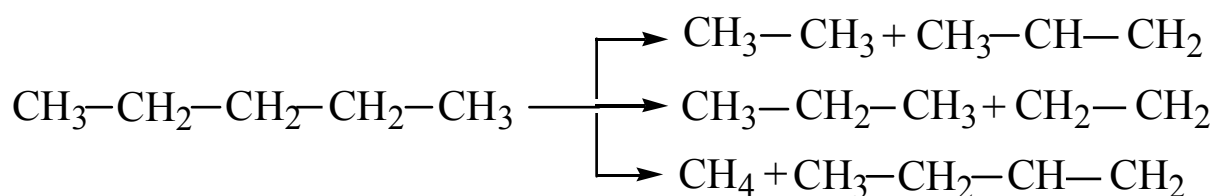
В промышленности органического синтеза используют главным образом три метода:

- дегидрирование алканов;
- крекинг алканов;
- пиролиз бензиновых фракций.

Дегидрированию могут подвергаться как индивидуальные предельные углеводороды, так и их смеси с последующим разделением.

Крекингу также могут подвергаться как индивидуальные углеводороды, так и (чаще) фракции. При крекинге происходит деструкция углеродной цепи с образованием одновременно па-

парафинов и олефинов, суммарное количество углеродных атомов в которых равно их количеству в молекуле исходного парафина. Связи в парафине могут рваться с разной долей вероятности в любом месте цепи, поэтому в результате получают смесь парафинов и олефинов разной молекулярной массы:

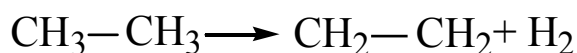


Расскажем коротко о способностях алканов к термическому распаду.

Метан – наиболее термически устойчивый из алканов. Связано это с тем, что энергия образования связи С–Н значительно выше энергии образования связи С–С. Метан подвергается термическому распаду при температуре около 1500 °С с образованием ацетилена. Процесс это эндотермический. Он положен в основу одного из промышленных путей получения ацетилена.

Другие парафины термически менее устойчивы и распад некоторых из них происходит уже при температуре 450 °С.

Этан при нагревании до 500 – 600 °С в определенных условиях дегидрируется и превращается в этилен



Углеводороды, содержащие более длинную цепь атомов углерода, как было сказано, могут разрываться в любом месте, и их остатки (радикалы) перераспределяют водород так, что получается смесь эквимолекулярных количеств алканов и алкенов.

Крекинг тяжелых фракций нефти в огромных масштабах используют для получения богатых олефинами более легких фракций – бензинов, имеющих достаточно высокое октановое число. Из этих бензинов могут быть выделены при определенных условиях олефины в виде смеси с последующим получением их в индивидуальном виде.

Крекинг алканов проводят или термически при температуре 500 – 700 °С и различном давлении, или каталитически. В присутствии, например, хлористого алюминия при нагревании смеси

до относительно невысокой температуры рвутся углеродные цепи, при этом высшие парафины, как и при высокой температуре, превращаются в смесь парафинов и олефинов. Высокотемпературный крекинг сопровождается также процессами циклизации парафинов в более прочные циклоалканы, и даже (что очень важно) в особенно прочные ароматические углеводороды.

Каталитический крекинг дает более высокий выход низкокипящих фракций, чем термический, при этом получается бензин с достаточно высоким октановым числом (до 80). Процесс ведут при температуре около 500 °С.

Механизмы двух типов крекинга различны: термический крекинг протекает гомолитически – с разрывом цепи на свободные радикалы, каталитический – гетеролитически с образованием ионов. Соотношение отдельных углеводородов в продуктах термического и каталитического крекинга различно.

Пиролиз углеводородного сырья

Пиролиз углеводородного сырья – самая жесткая форма термического крекинга с целью получения углеводородного газа, обогащенного непредельными углеводородами. Процесс осуществляют при 700 – 900 °С. Регулировкой режима может быть достигнут максимальный выход этилена, либо пропилена, либо бутиленов и бутадиена. Наряду с газообразными веществами образуется жидкий продукт – смола, содержащая как моно-, так и полиароматические углеводороды. С утяжелением сырья возрастает выход смолы.

Пиролиз – базовый процесс нефтехимии, на его основе получают около 75 % нефтехимических продуктов.

Основным сырьем процесса получения низших олефинов являются попутные газы нефтедобычи и технологические газы нефтепереработки, газовые бензины, прямогонные бензины и др.

Основное направление использования жидких продуктов пиролиза – получение бензола и других ароматических углеводородов. Около трети общей выработки дистиллятных жидких продуктов пиролиза используется как компонент бензина.

Для проведения процесса пиролиза используют трубчатые печи, изготовленные из жароупорных материалов. Совершенствование конструкций печей за последние годы позволило снизить время контакта с 2 до 0,25 – 0,4 с и повысить температуру до 840 – 870 °С.

Принципиальная технологическая схема пиролиза бензина приведена на рис. 1.3.

Сырьем служит низкокипящая (до 62 °С) фракция прямогонного бензина и фракция 62 – 140 °С бензина-рафината каталитического риформинга. Предусмотрен также пиролиз этана и пропана.

По схеме пиролиз осуществляется в трубчатой печи 1, в горелки которой подают топливо и воздух. Тепло топочных газов после их выхода из конвективной секции используют в теплообменниках 2, 3 и 4, где осуществляют соответственно перегрев водяного пара, идущего на пиролиз, подогрев и испарение бензина, и нагревание водного конденсата, используемого для получения пара. После этого топочные газы сбрасывают через дымовую трубу в атмосферу. Продукты пиролиза из печи поступают в «закалочный» аппарат 5; туда впрыскивается водный конденсат, за счет испарения которого происходит моментальное охлаждение смеси на 150 – 200 °С. Тепло горячих продуктов пиролиза используют вначале в котле-утилизаторе 6 с паросборником 7 для получения пара высокого давления. Газы при этом охлаждаются до 350 – 400 °С, после чего в колонне 8 проводят их дальнейшее охлаждение за счет орошения циркулирующим «средним» маслом. В кубе колонны 8 собираются кокс и тяжелые продукты пиролиза (смолы), а с одной из нижних тарелок отбирают в жидком виде горячее «среднее» масло вместе со свежим конденсатом средних фракций продуктов пиролиза. Это масло подают в парогенератор 9, где за счет его тепла получают пар, идущий в теплообменник 2 и далее на пиролиз. Охлажденное «среднее» масло насосом 10 возвращают на орошение колонны 8, а часть его выводят из системы, направляя на дальнейшую переработку или используя в качестве топлива. Газ пиролиза вместе с парами других легких продуктов пиролиза и водяным паром выходит с верхней части колонны 8 с температурой 110 °С. Это тепло ис-

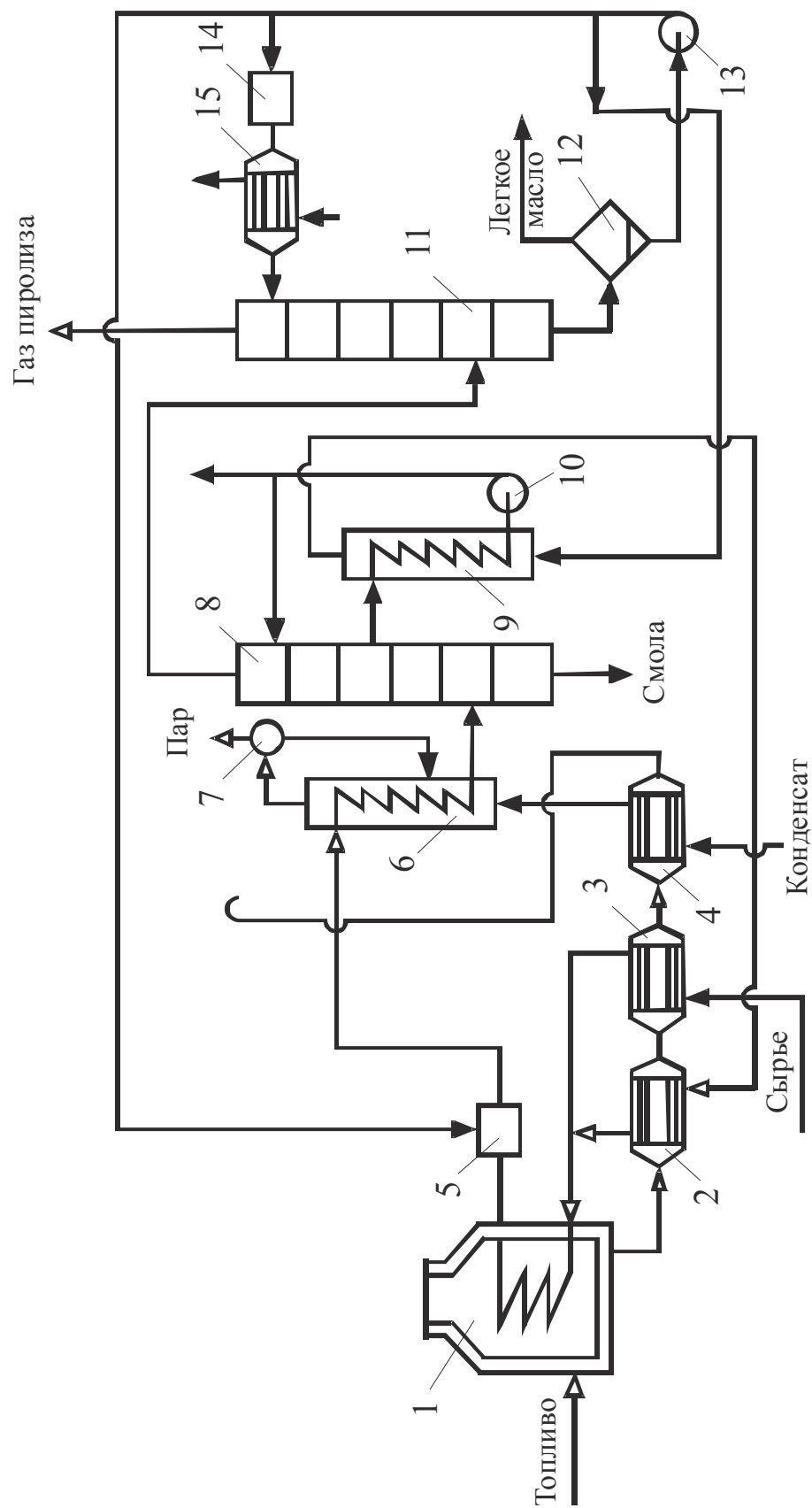


Рис. 1.3. Технологическая схема пиролиза бензина:

1 – трубчатая печь; 2, 3, 4 – теплообменники; 5 – закалочный аппарат; 6 – котел-утилизатор; 7 – паросборник; 8 – колонна среднего масла; 9 – парогенератор; 10, 13 – насосы; 11 – скруббер; 12 – сепаратор; 14 – система утилизации тепла; 15 – холодильник

пользуют в скруббере 11 для подогрева циркулирующего водного конденсата, за счет чего происходит конденсация водяного пара и «легкой» смолы пиролиза. Газ охлаждается до 30 – 35 °С и направляется на сжатие и дальнейшее разделение. Смесь горячей воды и «легкого» масла из скруббера 11 поступает в сепаратор 12, где углеводороды отделяются в виде верхнего слоя и отводятся на дальнейшую переработку для выделения ароматических соединений (бензола, толуола, ксилолов).

Горячий водный конденсат циркуляционным насосом 13 частично подают на «закалку» продуктов пиролиза, а остальное его количество циркулирует через систему утилизации тепла 14, дополнительно охлаждается в холодильнике 15 и возвращается на охлаждение продуктов пиролиза в скруббере 11. Часть циркулирующей воды направляют на очистку от смолистых примесей, после чего ее возвращают в систему водооборота и используют для получения пара, необходимого для пиролиза.

Каталитический крекинг

Целевое назначение процесса – получение высокооктановых компонентов автобензинов и олефинов (в основном пропилена) из вакуумных газойлей или их смесей с остатками атмосферной и вакуумной перегонки. Бензин каталитического крекинга имеет хорошие антидетонационные характеристики. Октановое число бензина (по моторному методу) равно 80 – 85.

Бутан-бутиленовая фракция каталитического крекинга служит сырьем процесса алкилирования для получения алкилата – высококачественного компонента бензинов. Пропан-пропиленовую и этан-этиленовую фракции газов используют как сырье для процессов органического синтеза.

Первый промышленный процесс каталитического крекинга на алюмосиликатных катализаторах был разработан американским химиком и промышленником Э. Гудри. В 1936 г. с его участием был построен первый крекинг-завод в США с использованием периодического процесса. Дальнейшее развитие предусматривало создание непрерывного процесса с шариковым и микросферическим алюмосиликатным катализатором. В качестве сы-

рья использовался сначала легкий, а потом вакуумный газойль. Эти установки работали до середины 1960-х гг., пока не были открыты цеолиты, совершившие революцию в области каталитического крекинга. Цеолитсодержащие алюмосиликатные катализаторы резко увеличили выход в процессе крекинга высокооктанового бензина, но потребовали серьезных конструктивных изменений в реакторно-регенераторном блоке. В 1980 г. был предложен лифт-реактор с двухступенчатым регенератором. В те же 80-е годы в сырье начали добавлять мазут, а в некоторых случаях проводили крекинг только мазута светлых нефтей.

Развитие технологии процесса каталитического крекинга вакуумных дистиллятов и совершенствование катализаторов способствовали резкому улучшению показателей этого процесса и, в первую очередь, повышению выхода целевого продукта. На промышленных установках в США выход компонента автобензина достиг 77 % (об.) от сырья против 40 % (об.) на первом этапе развития указанного процесса.

Современная установка каталитического крекинга включает: реактор, регенератор, узлы ректификации продуктов крекинга и фракционирования газов, узлы утилизации тепла газов регенерации и улавливания пыли (рис. 1.4).

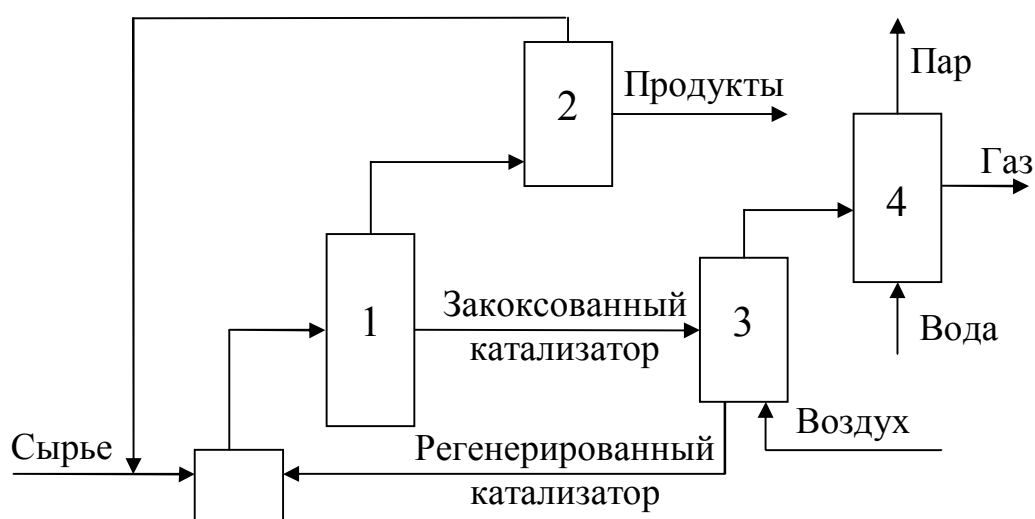


Рис. 1.4. Блок-схема процесса каталитического крекинга:
1 – реактор; 2 – узел ректификации; 3 – регенератор; 4 – котел-утилизатор

Аппаратурное оформление процесса каталитического крекинга определяется конструкцией реактора и регенератора.

Технологический режим и выходы продуктов крекинга вакуумного газойля приведены ниже:

Температура, °C	
в реакторе	515 – 520
в регенераторе	650 – 670
Массовая скорость подачи сырья, ч ⁻¹	80 – 100
Давление, МПа:	
в реакторе	0,15
в регенераторе	0,15
Кратность циркуляции	5,5 – 6,0
Время контакта катализатора с сырьем, с	1200
Содержание остаточного кокса на катализаторе, % (масс.)	
до 0,1	
Выход продуктов, % (масс.):	
ΣC ₂	3,4
ΣC ₃ –C ₄	4,5 – 6,0
бензин (до 205 °C)	50,0
легкий газойль (195 – 350 °C)	12,9
тяжелый газойль (выше 350 °C)	17,5
кокс	3,6

На рис. 1.5 представлен вариант установки с лифт-реактором на микросферическом цеолитсодержащем катализаторе.

Сырье – вакуумный газойль, предварительно нагреваясь в подогревателях 1 и печи 2 до 260 °C, поступает вниз лифт-реактора 3 через сырьевые форсунки и смешивается с регенерированным катализатором. Процесс крекинга протекает при температуре в реакторе 515 – 520 °C и завершается при подходе к сепарационной зоне 4, где происходит отделение продуктов реакции от катализатора. Продукты реакции через циклоны 6 поступают в ректификационную колонну 11 на фракционирование. Закоксованный катализатор из сепарационной зоны поступает в отпарную зону 5, где отпаривается в противотоке водяным паром. Отпаренный катализатор самотеком поступает в регенера-

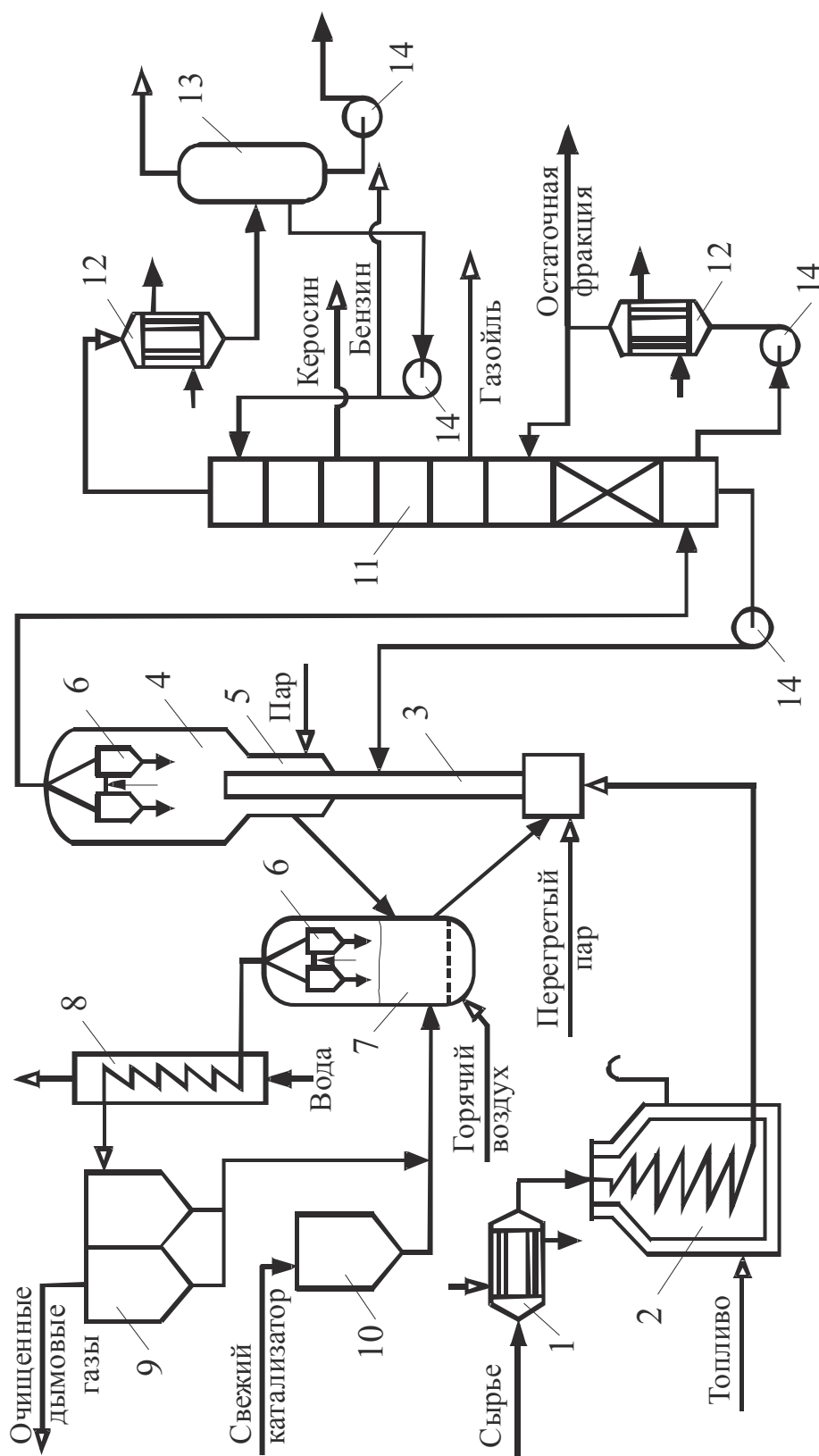


Рис. 1.5. Технологическая схема установки каталитического крекинга с лифт-реактором:
 1 – подогреватель; 2 – грубчатая печь; 3 – реактор; 4 – сепарационная зона реактора; 5 – отпарочная зона; 6 – циклон; 7 – генератор с кипящим слоем; 8 – котел-утилизатор; 9 – электрофильтр; 10 – бункер; 11 – ректификационная колонна; 12 – холодильники; 13 – сборник-сепаратор; 14 – насосы

тор 7, где с помощью горячего воздуха выжигается кокс с поверхности катализатора. Дымовые газы через циклоны проходят котел-утилизатор 8 и, пройдя через электрофильтр 9, сбрасываются в атмосферу. Из-за потери катализатора происходит его пополнение свежим из бункера 10.

В ректификационной колонне 11 происходит выделение продуктов: бензина, керосиновой фракции, сырья для получения технического углерода (фр. 350 – 420 °С) и остаточной фракции (выше 420 °С). Во избежание технологических потерь шлам из куба колонны направляется в реактор 3. Газообразные продукты из емкости-сепаратора 13 отводятся для выделения из них олефинов.

1.3. Ацетиленовые углеводороды

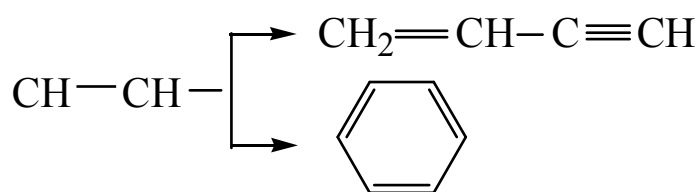
Первым и главным представителем в гомологическом ряду ацетиленовых углеводородов (алкинов) является ацетилен $\text{CH}\equiv\text{CH}$.

Тривиальные названия гомологов ацетилена строятся путем прибавления к ацетилену названия радикалов, замещающих в нем водороды, например, метилацетилен – $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH}$, диметилацетилен – $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—CH}_3$ и т. д. По систематической номенклатуре ацетилен называют этин, но этим названием в технологии пользуются редко.

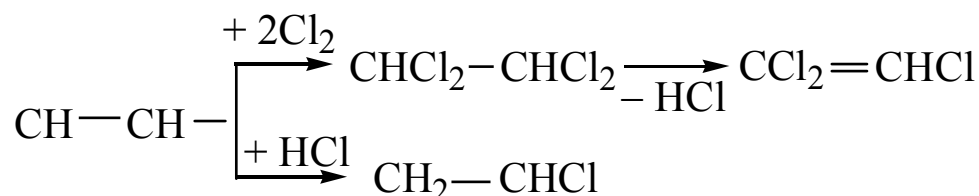
По значению и изученности ацетилен занимает исключительное положение в своем гомологическом ряду, да и не только в своем. Мировое производство ацетилена исчисляется миллионами тонн в год. Значительное количество его расходуется для сварки и резки металлов, так как ацетилено-кислородное пламя достигает температуры 2800 °С и свободно плавит большинство традиционных конструкционных металлов.

С позиции химиков-органиков ацетилен является ценнейшим сырьем для промышленности органического синтеза. Сказанное иллюстрируется рядом реакций превращения ацетилена в вещества различного назначения:

– изомеризация с получением линейных и циклических веществ



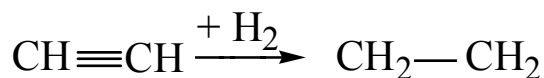
– хлорирование и гидрохлорирование с получением растворителей и мономеров



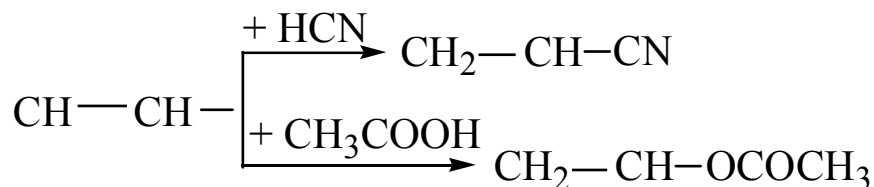
– гидратация с получением ацетальдегида и далее уксусной кислоты



– гидрирование с получением этилена – ключевого продукта промышленности органического синтеза



– винилирование ацетиленом различных веществ с получением мономеров, исходных продуктов для получения полимеров



– этинилирование с сохранением тройной связи метилольного производного



Особенно широко ацетилен используют в промышленности органического синтеза стран, не имеющих собственной нефти. Из него получают как простейшие ключевые соединения основного органического синтеза (бензол, этилен), так и соединения, показанные в приведенных реакциях.

Приведем основные физические свойства ацетилена.

Он представляет собой бесцветный газ, обладающий в чистом виде слабым эфирным запахом; конденсируется при температуре $-83,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Как и другие газообразные углеводороды, ацетилен образует с воздухом взрывоопасные смеси с широким пределом взрываемости (2 – 81 %). По этой причине предъявляются высокие требования к герметичности оборудования в производствах, производящих или использующих ацетилен. Недопустимо проникновение ацетона в атмосферу производственных помещений, так же как и исключается попадание воздуха в технологическую аппаратуру и трубопроводы, в которых может находиться ацетилен.

Другим технологически важным свойством ацетилена является его склонность к растворению в различных жидкостях, в том числе и воде. Растворимость ацетилена в воде незначительна и зависит от температуры. Так, в 1 объеме воды при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ растворяется около 1 объема ацетилена, в то время как при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ растворяется лишь 0,37 объема. Более важное значение имеет растворимость ацетилена в некоторых органических растворителях. Так, при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ его растворимость (объем газа на объем растворителя) составляет:

в бензине	5,0
в метиловом спирте	11,2
в ацетоне	23,0
в диметилформамиде	32,0

Наибольший интерес представляет ацетон как более доступный и относительно дешевый продукт. Его используют в качестве растворителя при хранении и транспортировке ацетилена в баллонах, сжатом до взрывобезопасного давления (1,5 МПа). В ацетиленовых баллонах имеется насадка из активированного угля (или другого пористого вещества), обильно пропитанного ацетоном. Ацетилен находится в виде раствора в ацетоне, и указанного давления вполне достаточно для обеспечения большой емкости по ацетилену.

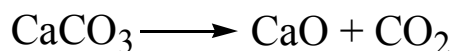
Производство ацетилена

Ацетилен можно получать различными методами. До второй мировой войны главным методом являлся карбидный, в ос-

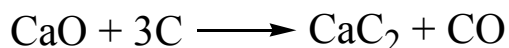
нове которого лежат последовательные превращения карбоната кальция. Позднее получил развитие метод, основанный на пиролизе углеводородного газообразного сырья, главным образом метана и этана. Тем не менее, карбидный метод не потерял своего значения. Более того, он характеризуется рядом преимуществ по сравнению с пиролизным, и перспективы его велики.

Суть карбидного метода заключается в следующем.

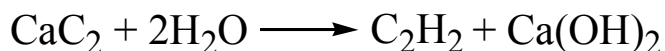
Карбонат кальция (известняк, кальцит) CaCO_3 , запасы которого в земной коре огромны, путем обжига превращают в оксид кальция



Далее из оксида кальция и кокса в электродуговых печах получают карбид кальция



из которого путем взаимодействия с водой по экзотермической реакции получают ацетилен

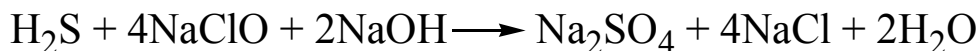


Теоретически из 1 кг чистого карбида должно образоваться 380 л ацетилена. Практически из 1 кг технического карбида, имеющего примеси, получают 230 – 280 л ацетилена.

Реакция взаимодействия карбида с водой гетерогенная, и ее скорость зависит от размера кусочков карбида. Особенно сильно скорость реакции возрастает при использовании карбидной мелочи и пыли. Реакционную массу необходимо достаточно интенсивно перемешивать, так как на кусках карбида образуется слой извести, который необходимо разрушать для преодоления препятствий для полного взаимодействия карбида с водой. Из реакционной зоны следует отводить тепло, чтобы предохранить ацетилен от возможной полимеризации и деструкции.

Ацетилен, полученный карбидным методом, имеет высокую концентрацию (свыше 99 %), содержит небольшие примеси аммиака, сероводорода, фтороводорода и др. Они образуются при разложении водой соединений, всегда присутствующих в карбиде кальция. Эти вещества могут оказать вредное влияние при химической переработке ацетилена, так как они способны отравлять

катализаторы. Во избежание этого проводят обязательную очистку ацетилена, например с помощью гипохлорита натрия, который в присутствии едкого натра превращает сероводород в сульфат натрия по реакции



Рассмотрим технологическую схему карбидного метода производства ацетилена, приведенную на рис. 1.6.

Дробленый карбид кальция находится в бункере 1, откуда с помощью шнека 2 непрерывно подается в дозирующее устройство 3 генератора мокрого типа 6. Вода из напорного бака 3 непрерывно поступает через несколько вводов, расположенных по высоте, в генератор. Известковое молоко, получающееся в генераторе при разложении карбида, поступает в отстойник 5, снабженный скребковой мешалкой, которая перемещает отстоявшийся ил к центральному спускному штуцеру. Известковый ил перекачивается затем специальным насосом в отстойные ямы.

Осветленный водный раствор гидроксида кальция из отстойника 5 с помощью центробежного насоса через холодильник 4 поступает в напорный бак 3, где к нему добавляется определенное количество свежей воды для компенсации ее потерь. Образовавшийся в генераторе ацетилен выходит с температурой 50 – 60 °С, охлаждается в холодильнике 7 до 25 – 30 °С, отделяется от конденсата и поступает в насадочный скруббер 8, орошаемый водным раствором серной кислоты. В нем он освобождается от остатков аммиака (часть его растворилась в воде из генератора и конденсата из холодильника). Затем газ направляется в скруббер 9, орошаемый водным раствором гипохлорита натрия и, в заключение, – в щелочной скруббер 10 для очистки от хлора, захваченного в гипохлоритной колонне. Для всех поглотительных растворов предусмотрена циркуляция с частичным сбросом отработанного раствора и пополнением свежим.

Очищенный ацетилен собирается в «моком» газгольдере 11 и через огнепреградитель 12 с помощью компрессора 13 направляется на потребление.

Главный недостаток карбидного метода – большой расход электроэнергии при производстве карбида кальция и значительное количество потребляемого сырья (известняка и кокса), пере-

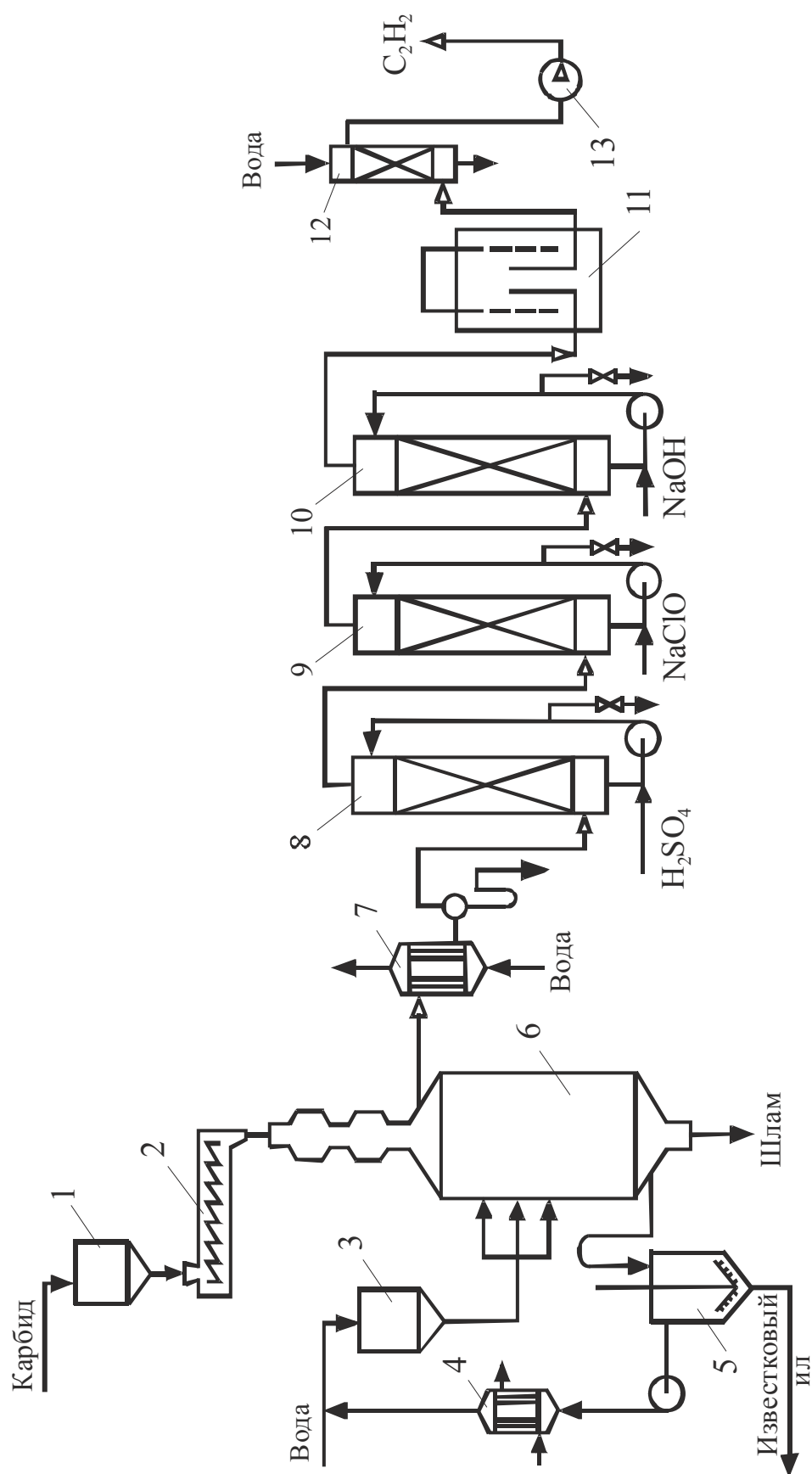


Рис. 1.6. Технологическая схема производства ацетилена карбидным методом:

1 – бункер карбида; 2 – шнек; 3 – напорный бак; 4, 7 – холодильники; 5 – отстойник; 6 – генератор ацетилена; 8, 9, 10 – скрубберы; 11 – газгольдер; 12 – огнепреградитель; 13 – компрессор

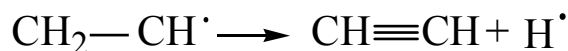
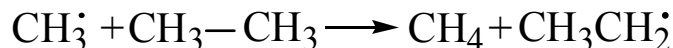
рабатываемого в несколько стадий. Достоинство состоит в получении концентрированного ацетилена, требующего минимальной очистки.

Основным видом углеводородного сырья для получения ацетилена пиролизным методом является метан. Иногда используют этан и бензин для совместного получения ацетилена и этилена.

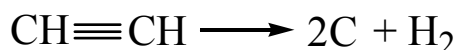
Главной трудностью при получении ацетилена пиролизом природного газа является необходимость создания высокой температуры и, соответственно, подвода большого количества тепла на эндотермическую реакцию образования ацетилена из метана



Образование ацетилена из метана согласно данным ряда исследований проходит через стадию образования этана и этилена по радикальному механизму по следующей схеме:



Процесс характеризуется очень большим значением энергии активации и может идти с достаточной скоростью, как уже было сказано, лишь при высоких температурах. Однако превышение температуры выше оптимальной приводит к распаду (деструкции) ацетилена с образованием водорода и сажи



В связи с этим пиролиз метана ведут при очень малом времени контакта (0,03 с) с быстрой закалкой продуктов реакции на выходе из реактора. Согласно имеющимся опытным данным, понижение парциального давления исходного углеводорода путем введения инертных разбавителей способствует увеличению выхода ацетилена благодаря снижению вероятности протекания

вторичных реакций. В зависимости от метода подвода тепла и исходного углеводорода (или смеси его с инертным газом) различают следующие виды процесса пиролиза:

- пиролиз в реакторах регенеративного типа с неподвижной насадкой, которая попеременно нагревается продуктами реакции и отдает свое тепло исходной реакционной смеси;
- пиролиз с передачей тепла через поверхность нагрева;
- окислительный пиролиз;
- электрокрекинг;
- пиролиз в потоке газообразного теплоносителя;
- пиролиз в струе низкотемпературной плазмы.

Рассмотрим один из наиболее распространенных процессов – окислительный пиролиз.

При проведении окислительного пиролиза (в присутствии кислорода) в продуктах реакции кроме ацетилена и водорода содержатся значительные количества оксида углерода, диоксида углерода и воды. Образуются также продукты вторичных реакций – этан, высшие ацетиленовые углеводороды, сажа и др.

Процесс протекает в автотермическом режиме. Для поддержания температуры 1500 °С, необходимой для пиролиза метана, соотношение начальных объемов метана и кислорода должно составлять 100:60, что находится вне пределов взрываемости этой смеси. Опасные концентрации могут возникнуть только во время смешения, поэтому эту операцию проводят с достаточно высокой скоростью и турбулентностью потока газов.

В соплах горелки скорость течения газов должна быть выше скорости распространения пламени (около 100 м/с), чтобы оно не распространялось в обратном направлении. В то же время скорость движения газа не должна превышать скорость гашения пламени, чтобы оно не отрывалось от горелки. Стабильному горению способствует подвод дополнительного количества кислорода в зону горения, а также многоканальное сопловое устройство с множеством факелов, стабилизирующих друг друга.

На рис. 1.7 изображена схема реактора пиролиза. При нормальном режиме окислительного пиролиза на горение расходуются около половины метана, на образование ацетилена – 23 – 25 %, на образование сажи – около 4 %. Степень превращения метана составляет 90 %, степень превращения кислорода – свыше 99 %.

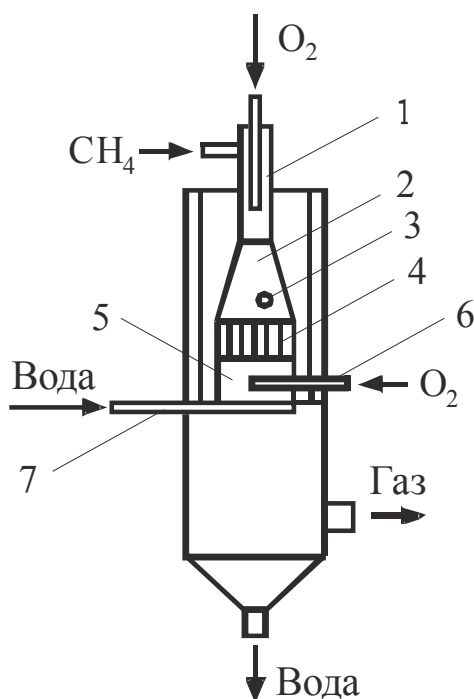


Рис. 1.7. Схема реактора окислительного пиролиза метана:
1 – камера смешения; 2 – диффузор; 3 – предохранительный клапан; 4 – система форсунок (горелочная плита); 5 – камера горения; 6 – линия подпитки кислородом; 7 – форсунки для подачи закалочной воды

Реакционные газы, полученные при пиролизе, имеют сложный состав и содержат только 7 – 9 % (об.) ацетилена (по некоторым данным до 12 %).

Основными компонентами газов являются: водород 45 – 55 % (об.), метан 5 – 25 % (об.), оксид углерода 26 – 27 % (об.), диоксид углерода 3 – 4 % (об.). Содержание гомологов ацетилена незначительно и достигает 0,2 – 0,3 % (об.).

Для выделения и очистки ацетилена используют его свойство лучше, чем другие компоненты реакционных газов, растворяться в некоторых органических веществах: метаноле, ацетоне и особенно диметилформамиде. Газ вначале освобождают от сажи, затем от гомологов ацетилена, после чего поглощают ацетилен. Очистку его ведут путем ступенчатой абсорбции-десорбции.

Технологическая схема получения ацетилена окислительным пиролизом метана приведена на рис. 1.8.

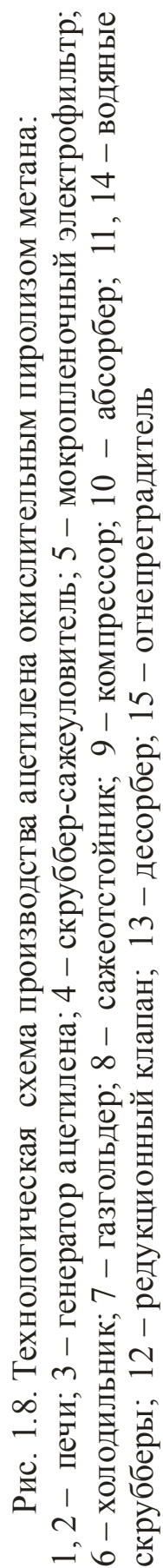


Рис. 1.8. Технологическая схема производства ацетилена окислительным пиролизом метана:

Метан и кислород подогреваются до 600 – 700 °С в трубчатых печах 1 и 2, имеющих топки для сжигания природного газа или иного газообразного топлива. В реакторе 3 протекают выше рассмотренные процессы, газы из реактора выходят после обязательной «закалки» водой с температурой 80 °С и проходят для улавливания сажи водяной скруббер 4 и мокропленочный электрофильтр 5. Далее газ охлаждают водой в холодильнике непосредственного смешения 6, после чего направляют в газгольдер 7. Вода, вытекающая из гидрозатвора реактора и сажееулавливающих аппаратов, содержит 2 – 3 % сажи. Она поступает в сажеотстойник 8, из верхней части которого сажу собирают скребками и направляют по назначению. Воду из сажеотстойника возвращают в реактор для «закалки» реакционных газов, а ее избыток идет на очистку и далее в систему водооборота, благодаря чему исключается сброс в канализацию токсичных сточных вод.

Газ из газгольдера сжимается компрессором 9 до 1 МПа и проходит систему очистки. В абсорбере 10 он орошается диметилформамидом, при этом поглощаются ацетилен и его гомологи, а непоглотившаяся газовая смесь, состоящая из водорода, метана, оксида и диоксида углерода, проходит скруббер 11, где при орошении водным конденсатом улавливается унесенный газовым потоком диметилформамид и сбрасывается в КХЗС. Выходящий с верха колонны 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. Газ проходит редукционный клапан 12 и поступает в десорбер 13. За счет снижения давления до 0,15 МПа и нагревания куба до 40 °С из раствора десорбируется ацетилен и некоторые газообразные примеси.

Ацетилен при своем движении вверх вытесняет из раствора диоксид углерода, который вместе с другими газами и частью ацетилена выходит из десорбера и после промывки водным конденсатом возвращается на компримирование. Концентрированный ацетилен выводят из средней части десорбера 13, промывают в скруббере 14 водой и через огнепреградитель 15 выводят с установки.

Кубовую жидкость десорбера 13, содержащую некоторое количество ацетилена и его гомологов, направляют на регенера-

цию диметилформамида. Полученный на установке концентрированный ацетилен содержит 99 – 99,9 % основного вещества с примесью метилацетилена и диоксида углерода (по 0,1 – 0,3 %).

При термическом расщеплении углеводородов требуется меньшее количество сырья по сравнению с карбидным методом, процесс идет в одну стадию, но выход ацетилена очень низкий и необходима достаточно сложная система его очистки.

Сравнение методов производства ацетилена показывает, что при окислительном пиролизе удельные капитальные вложения и себестоимость меньше на 15 – 20 %, чем при карбидном. Однако сравнительные цифры нельзя считать постоянными. В районах с дешевой электроэнергией, дефицитом природного газа и богатыми залежами известняка карбидный метод предпочтительней. Эти факторы и то, что природный газ исчерпаем в обозримом будущем, перспективы у карбидного метода очень обнадеживающие. В настоящее время около 70 % всего производимого в мире ацетилена получают по карбидному методу.

1.4. Ароматические углеводороды

В качестве углеводородного сырья ароматического ряда в технологии органических веществ используют бензол, толуол, ксилолы, нафталин и их производные.

Перечисленные углеводороды находят большое применение в промышленности для получения продуктов различного назначения: полимеров, в том числе синтетических каучуков, ионообменных смол, красителей, лекарственных препаратов, растворителей, полупродуктов для дальнейшего превращения и т. д. Мировое производство и потребление ароматических углеводородов измеряется многими миллионами тонн в год.

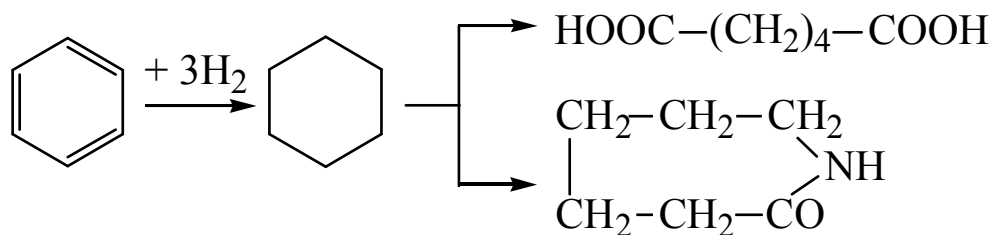
Первыми источниками ароматических углеводородов были каменноугольная смола и «сырой» бензол, получаемые при коксовании каменного угля, о чем разговор впереди. С развитием нефтехимической промышленности это направление стало главным, и в настоящее время бензол и его ближайшие гомологи получают в основном каталитическим риформингом нефтяных фракций атмосферной перегонки нефти.

Ситуация с нефтью была освещена в начале пособия. Напомним, что время истощения нефти и угля – цифры несопоставимые. Нефти в лучшем случае может хватить до конца столетия, а каменного угля – на 600 – 700 лет. То есть возврат к углю, как источнику сырья для органического синтеза, неизбежен и имеется в виду не только коксование, но и масштабная газификация и гидрогенизация.

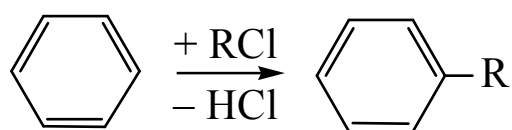
Синтезы на основе ароматических углеводородов

Из ароматических углеводородов, как уже было сказано, в наиболее крупных масштабах используется бензол, меньше – нафталин, ксилолы и толуол. Методы их переработки следующие:

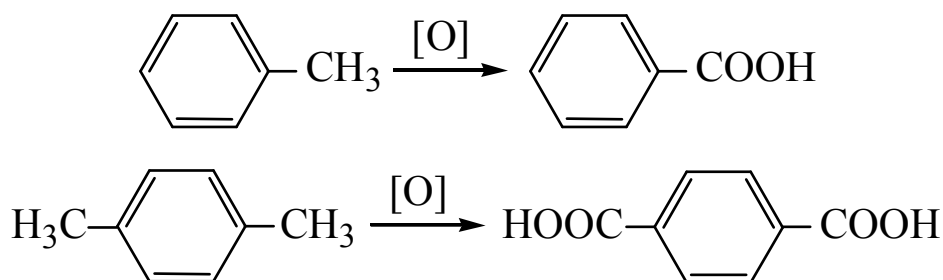
– гидрирование для получения нафтеновых углеводородов и продуктов на их основе

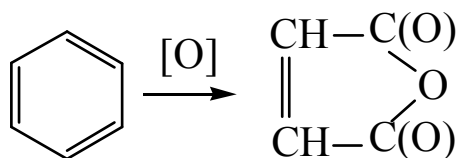


– алкилирование с последующим получением фенола, ацетона, стирола, поверхностно активных веществ (ПАВ) типа алкиларилсульфонатов и др.

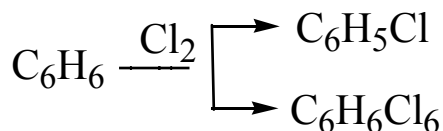


– окисление в карбоновые кислоты и их ангидриды – исходные продукты для различных синтезов, в том числе полимеров

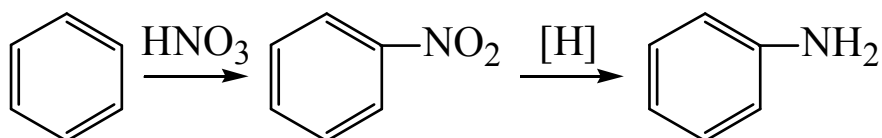




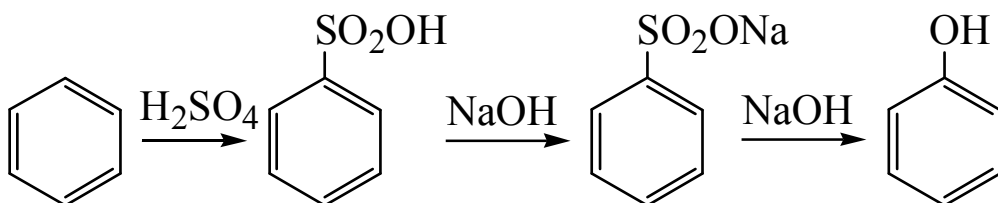
– хлорирование с получением промежуточных продуктов, растворителей, ядохимикатов



– нитрование с получением нитросоединений, используемых для производства анилина, взрывчатых веществ и др.



– сульфирование с целью получения сульфокислот, сульфокатионитов, фенолов

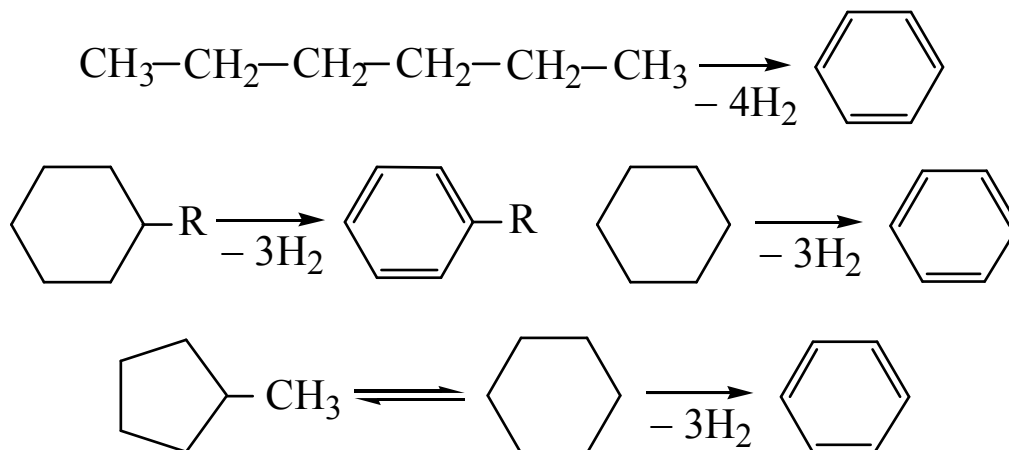


1.4.1. Каталитический риформинг

Каталитический риформинг получил широкое распространение как метод производства ароматических углеводородов и высокооктанового бензина. Процесс проводят на оксидных катализаторах с использованием $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (гидроформинг) или на металлических катализаторах – платина на оксиде алюминия (платформинг). Наибольший выход бензола и его гомологов получается при платформинге. В качестве сырья для этих целей используют либо широкие бензиновые фракции с пределами кипения $65 - 200^\circ\text{C}$, либо узкие:

- для получения бензола $60 - 85^\circ\text{C}$
- для получения толуола $85 - 110^\circ\text{C}$
- для получения ксилолов $110 - 135^\circ\text{C}$

В процессе риформинга ароматические углеводороды образуются главным образом путем дегидроциклизации парафинов и дегидрирования нафтенов с предварительным превращением пятичленных нафтенов путем изомеризации в шестичленные:



Условия процесса риформинга на металлических катализаторах:

- давление 2 – 5 МПа;
- температура 500 – 510 °С;
- содержание платины на оксиде алюминия 0,5 %.

Выход ароматических углеводородов зависит, прежде всего, от содержания нафтенов в исходном сырье. Например, при содержании в исходной фракции 20 – 25 % нафтенов выход ароматических углеводородов составляет, % (масс.): бензол – 16 – 18; толуол – 18 – 21; ксилолы – 22 – 24.

Газ продуктов каталитического риформинга содержит водород и насыщенные углеводороды C_1 – C_4 .

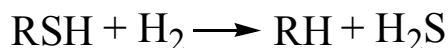
Индивидуальные углеводороды могут быть выделены из смеси методами ректификации, экстрактивной дистилляции, адсорбции, кристаллизации, экстракции.

Технология каталитического риформинга (платформинга)

В настоящее время платформинг применяется в нефтехимической промышленности для двух главных целей: для получения высокооктановых бензинов и индивидуальных ароматических углеводородов. В первом случае сырьем служит лигроиновая фракция или тяжелые прямогонные бензины, октановое чис-

ло которых в результате риформинга увеличивается с 35 – 40 до 80 – 90. Во втором случае платформингу подвергают более узкие фракции, содержащие парафины и нафтены с тем же числом углеродных атомов, что и целевой ароматический углеводород.

Процесс платформинга протекает под давлением водорода, благодаря чему катализатор может работать длительное время без значительного закоксовывания и, соответственно, без потери каталитической активности. Для предотвращения отравления катализатора исходную фракцию нефти, содержащую в той или иной форме серу, предварительно очищают от сернистых соединений, например, гидрированием на катализаторах, стойких к сере. К таким катализаторам относятся оксиды или сульфиды кобальта, вольфрама, молибдена. Очистка протекает по реакции



Для проведения процесса риформинга в промышленности чаще используют адиабатические реакторы с неподвижным таблетированным слоем катализатора.

Рассмотрим технологическую схему платформинга (рис. 1.9).

Согласно приведенной схеме исходная нефтяная фракция подогревается в теплообменнике 1, смешивается с водородом и нагревается в трубчатой печи 2 до температуры, необходимой для очистки от серы.

Гидроочистка проводится в контактном аппарате 3 на катализаторе, стойком к сернистым соединениям. Горячие газы из аппарата 3 отдают свое тепло исходной нефтяной фракции в теплообменнике 1 и охлаждаются водой в холодильнике 4, частично при этом конденсируясь. В сепараторе 5 конденсат отделяется от водорода и сероводорода и насосом 6 подается на стадию риформинга.

Перед теплообменником 7 сырье смешивается с циркулирующим водородом, а затем подогревается в теплообменнике 7 и, окончательно, в трубчатой печи 2. Платформинг протекает в реакторах 8, 9, 10.

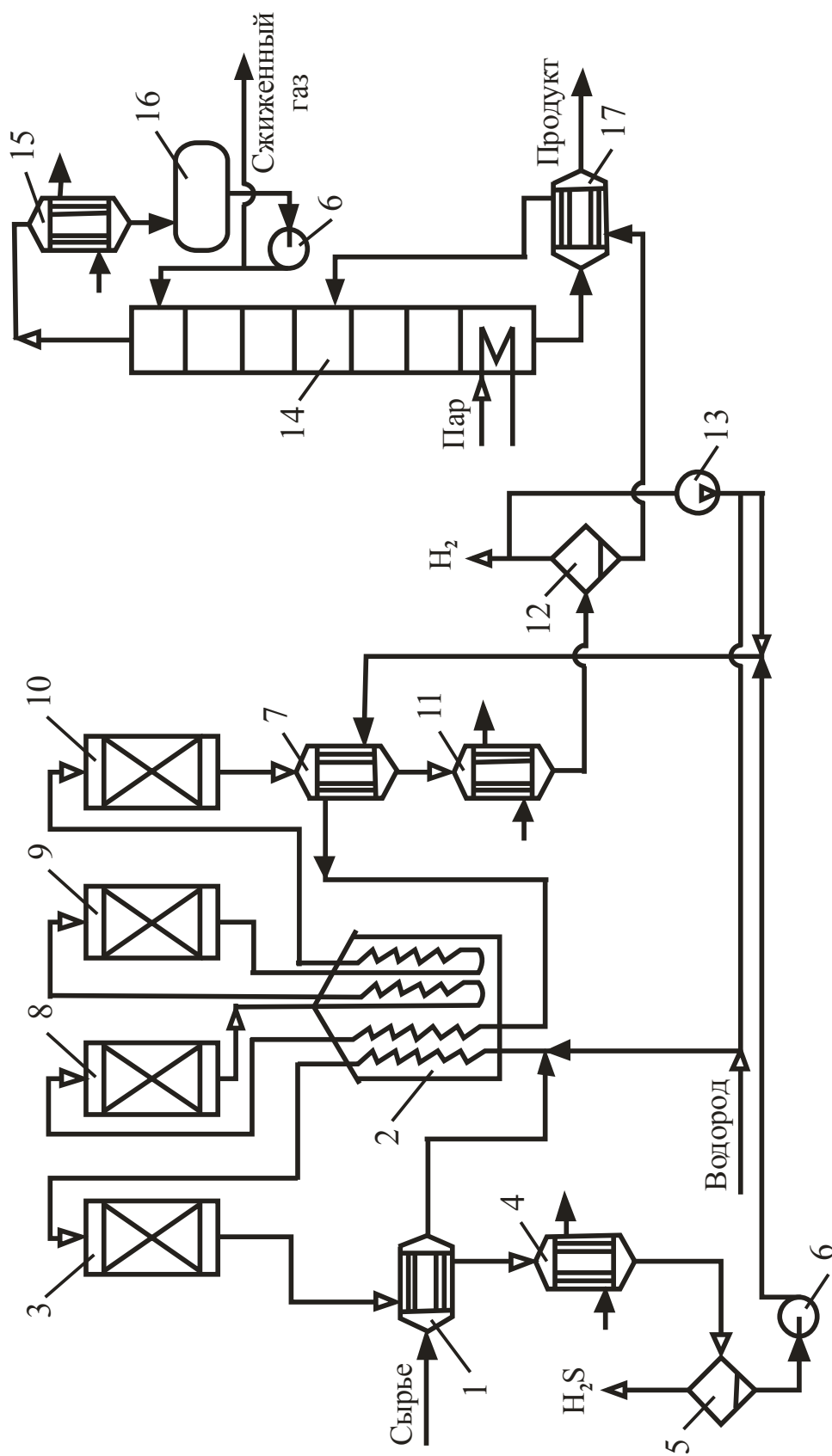


Рис. 1.9. Технологическая схема платформинга:

1, 7, 17 – теплообменники; 2 – трубчатая печь; 3 – аппарат гидроочистки сырья; 4, 11, 15 – холодильники; 5, 12 – сепараторы; 6 – насосы; 8, 9, 10 – реакторы платформинга; 13 – циркуляционный компрессор; 14 – стабилизационная колонна; 16 – сборник

Ввиду высокой эндотермичности процесса и, соответственно, снижения температуры реакционную массу из аппаратов 8 и 9 приходится подогревать до температуры реакции в печи 2. В последнем контактном аппарате 10 процесс завершается. Тепло горячих продуктов реакции используется в теплообменнике 7 для подогрева исходной смеси, идущей на риформинг, после чего реакционные газы охлаждаются и конденсируются в холодильнике 11. Полученный конденсат отделяется от водорода в сепараторе 12 и направляется на стабилизацию. Водород с примесью низших парафинов из сепаратора 12 разделяется на потоки. С помощью циркуляционного компрессора 13 один из них подается на смешение с очищенной исходной нефтяной фракцией, направляемой на риформинг, другой смешивается с исходной фракцией и поступает на гидроочистку.

Стабилизация жидкого продукта риформинга заключается в отгонке низших углеводородов, растворившихся в нем при повышенном давлении. Для стабилизации конденсат из сепаратора 12 подогревается в теплообменнике 17 и поступает в стабилизационную колонну 14. Из колонны низшие углеводороды отгоняются, их пары конденсируются в холодильнике-конденсаторе 15, и конденсат стекает в емкость 16. Часть его с помощью насоса подается на верхнюю тарелку колонны в качестве флегмы, а остальной отводится с установки в виде сжиженного газа. Стабилизированный продукт из куба стабилизационной колонны отдает тепло для подогрева продукта, идущего на стабилизацию, сам при этом охлаждается и выводится с установки в виде жидкого продукта, который направляется на дальнейшую переработку с целью получения индивидуальных углеводородов.

Выделение индивидуальных ароматических углеводородов затруднено тем, что они образуют с близкокипящими парафинами и нафтенами азеотропные смеси. Это препятствует разделению обычной ректификацией. Для решения задачи используют азеотропную или экстрактивную дистилляцию, а также селективную экстракцию.

Как известно, процесс экстракции основан на избирательном растворении одних компонентов в растворителе при ограниченном растворении или отсутствии способности к растворению других. В связи с этим особое значение имеет выбор подходяще-

го растворителя. В промышленности широко применяются такие растворители, как диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, этанол-амины, N-метилпирролидон и другие. Особенно эффективен последний. Он обладает большой растворяющей способностью по отношению к ароматическим углеводородам, однако характеризуется недостаточной селективностью. При смешении его с другим специально подобранным растворителем, имеющим близкую температуру кипения, можно добиться высокой селективности. В качестве такого второго растворителя оказался этиленгликоль. Эта смесь широко используется в промышленности.

1.4.2. Получение ароматических углеводородов из продуктов коксования каменного угля

Коксование каменного угля является на настоящее время одним из главных и самых древних методов его переработки. Масштабы коксохимической промышленности определяются потребностью в металлургическом коксе, и именно он является целевым продуктом коксования. В процессе коксования кроме кокса, выход которого составляет 75 – 78 % от исходной шихты, образуется смесь газообразных продуктов. Эти продукты на протяжении всего процесса выводятся из подсводового пространства коксовой печи и поступают на разделение и улавливание. Благодаря высокой температуре коксования (1000 – 1100 °С) органическая часть угля претерпевает глубокие превращения, в результате которых образуются ароматические углеводороды вплоть до высококонденсированных систем.

Ароматические углеводороды сосредотачиваются в так называемом «сыром бензоле» и в каменноугольной смоле, причем в сыром бензоле содержится преимущественно бензол и его ближайшие гомологи (толуол и ксилолы), а в каменноугольной смоле (КС) – би- и полициклические углеводороды (нафталин, антрацен, фенантрен и гетероциклические углеводороды).

В среднем выход продуктов коксования в пересчете на исходный безводный уголь (шихту) составляет, (%):

- кокс 75 – 78
- обратный коксовый газ 15 – 16
- каменноугольная смола 3 – 5

- сырой бензол 0,8 – 1,1
- пирогенная вода 2 – 3
- аммиак и сероводород 0,4 – 0,8

Суммарный выход прямого коксового газа составляет около 250 м³ на 1 т угля. Выход продуктов колеблется в зависимости от состава шихты, марки углей, входящих в состав шихты и режима коксования.

Коксовый газ кроме КС, сырого бензола и аммиака содержит около 55 % водорода, 25 % метана, 2 – 3 % этилена и некоторое количество других углеводородов. После извлечения органических и других веществ коксовый газ идет на отопление коксовых печей, избыток реализуется в качестве товарного продукта.

Процесс коксования каменного угля протекает в камерных печах, обогреваемых через стенки топочными газами. С целью более равномерного прогрева шихты камеры делают довольно узкими и komponуют в батареи из 50 – 60 печей в каждой. Загрузка шихты колеблется в зависимости от габаритов печей.

Характеристика современных коксовых камер:

- объем 30,9 – 41,6 м³
- ширина 0,407 – 0,410 м
- высота 4,3 – 7,0 м
- длина 14,08 – 16,0 м.

Масса загружаемой шихты 23,3 – 30,6 т. Производительность печей по коксу 729 – 1000 т/год.

Состав сырого бензола, %:

- бензол, толуол, ксилолы 85 – 95
- непредельные углеводороды
(циклопентен, циклогексен, инден, кумарон) ... 5 – 15
- сернистые соединения (сероводород, сероуглерод, тиофен и др.) 0,2 – 2,0
- алканы, циклоалканы 0,3 – 2,0

Как было сказано, коксовые печи komponуются в батареи. Между каждой парой камер имеются обогревательные простенки для движения горячих топочных газов. С целью повышения экономичности коксовых печей очень важно наиболее полное использование тепла топочных газов. Для этого в печах устраивают специальные регенераторы, расположенные непосредственно под камерами. В них горячий топочный газ нагревает насадку из ог-

неупорного кирпича, а за счет тепла насадки подогревается воздух и топливный газ, идущие на сжигание. На рис. 1.10 приведена схема фрагмента коксовой батареи.

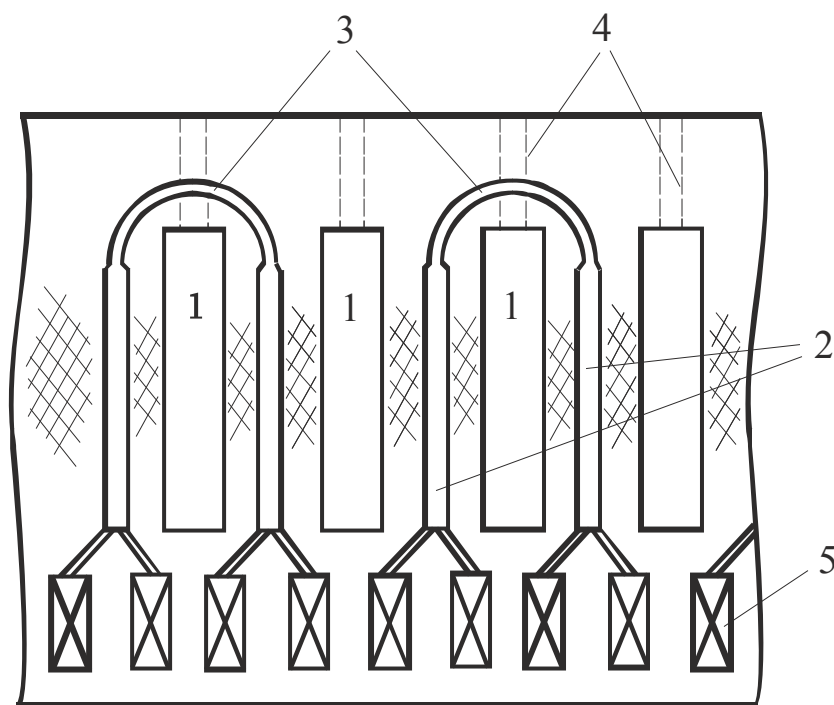


Рис. 1.10. Фрагмент коксовой батареи:

1 – камеры коксования; 2 – обогревательные простенки; 3 – перекидные каналы; 4 – стояки; 5 – регенераторы

Коксовая батарея имеет ряд параллельных коксовых камер 1 указанных выше габаритов. Обогревательные простенки 2 выполнены в виде вертикальных ходов (вертикалов) и соединены друг с другом перекидными каналами 3. У каждого обогревательного простенка имеется два регенератора 5 – один для воздуха, другой для топливного газа. Нагретые горячей насадкой воздух и топливный газ сгорают в нижней части вертикалов, а образовавшиеся дымовые газы движутся вверх и по перекидному каналу поступают в соседний простенок, по которому опускаются вниз. В регенераторах дымовые газы нагревают насадку и по общему борovu отводятся из коксовой печи. После охлаждения первой пары регенераторов поток газов с помощью кантовочной лебедки переключают на обратный и т. д. Передаточное число редуктора на кантовочной лебедке равно 980. Время цикла коксования 12 – 15 ч. Летучие продукты отводят из коксовых камер по

стояку 4 и через газосборную трубу (на схеме не показана) направляют на переработку. Шихту в камеры загружают сверху с помощью специальных загрузочных вагонов, а кокс после завершения процесса коксования с помощью коксовыталькивателя через направляющую корзину выгружают в тушильный вагон и отправляют в тушильную камеру.

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

Технологическая схема конденсации и улавливания летучих продуктов коксования представлена на рис. 1.11.

Летучие продукты коксования (прямой коксовый газ) из печи 1 попадают по стоякам в газосборную трубу 2. Там происходит первичное охлаждение газа за счет испарения аммиачной воды, которая впрыскивается в трубу через специальные форсунки. При этом газообразные продукты коксования охлаждаются до 85 – 90 °С и некоторая часть КС конденсируется. Коксовый газ затем охлаждается в холодильнике 3 до 30 – 35 °С, при этом конденсируется дополнительное количество КС. Выходящий из холодильника газ содержит смоляной туман, и для отделения смолы он проходит через электрофильтр 4. Коксовый газ из электрофильтра 4 газодувкой 5 транспортируется в последующие отделения. Конденсат из газосборной трубы 2, холодильника 3 и электрофильтра 4 разделяют в сепараторе-отстойнике 6 на органический (нижний) слой и, так называемую, надсмольную воду (верхний слой). Водный слой содержит поглощенный из коксового газа аммиак. Аммиачная вода с помощью насоса 7 подается в газосборную трубу для первичного охлаждения коксового газа.

Избыток воды подается в сатуратор 8, где происходит улавливание аммиака и выделение пиридиновых оснований. По одному из вариантов в сатуратор подается 70 %-ная серная кислота, образующая с аммиаком сульфат аммония. Жидкость из конической части сатуратора непрерывно отводится в барабанный фильтр 13 для выделения соли в кристаллическом виде. Маточный раствор возвращается в сатуратор, некоторая часть его выводится из системы для выделения пиридиновых оснований.

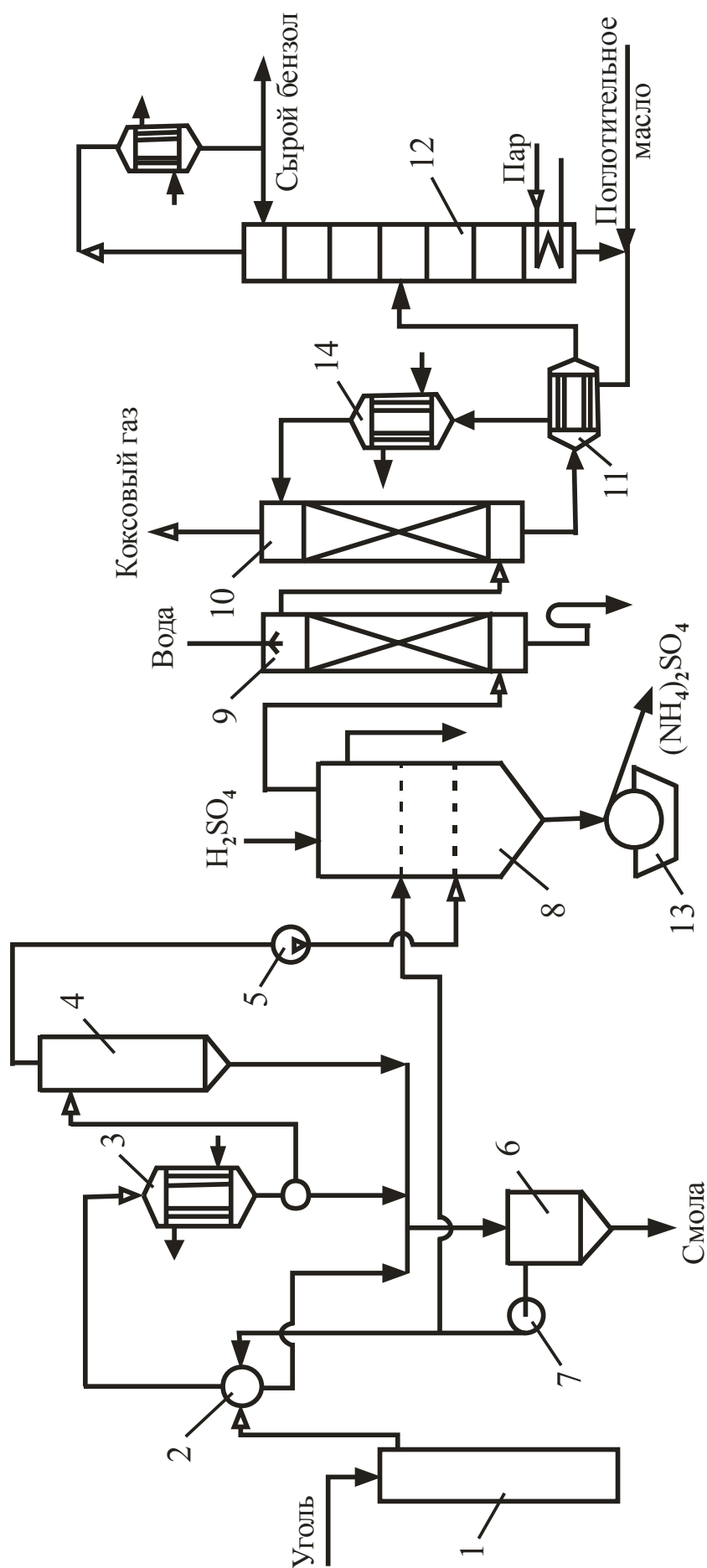


Рис. 1.11. Технологическая схема конденсации и улавливания летучих продуктов коксования:
 1 – коксовая печь; 2 – газосборник; 3, 14 – холодильники; 4 – электрофильтр; 5 – газодувка; 6 – отстойник; 7 – насос; 8 – сатуратор; 9 – холодильник непосредственного смешения; 10 – абсорбер; 11 – теплообменник; 12 – десорбер; 13 – барабанный фильтр

Каменноугольная смола из отстойника-сепаратора 6 направляется в смолоперегонный цех, где она подвергается фракционированию и для дальнейшего извлечения из фракций целевых продуктов.

Газ после сатуратора 8 содержит пары органических соединений (бензола, толуола и др.). Для их улавливания он охлаждается водой в холодильнике непосредственного смешения 9 и проходит абсорбер 10, орошаемый поглотительным маслом. Выходящий из абсорбера газ (обратный коксовый газ) используют по вышеописанному назначению. Насыщенное поглотительное масло с низа абсорбера проходит теплообменник 11, где подогревается горячим обратным маслом, и поступает в десорбер 12. Десорбер работает по принципу ректификационной колонны, из которой отгоняется смесь легких ароматических соединений (сырой бензол). Освобожденное от сырого бензола поглотительное масло отдает свое тепло насыщенному маслу в теплообменнике 11, дополнительно охлаждается в холодильнике 14 и вновь используется для абсорбции бензольных углеводородов.

Выход каменноугольной смолы составляет 32 – 34 кг, а сырого бензола 10 – 11 кг на 1 т сухого угля.

Получение ароматических углеводородов из каменноугольной смолы

Каменноугольная смола (КС) представляет собой вязкую темную жидкость, в которой содержится до 10 тысяч индивидуальных соединений, преимущественно ароматического ряда. Практически выделено и охарактеризовано около 500 веществ, составляющих около половины от общей массы смолы. Больше всего в КС содержится нафталина (до 10 %). Далее в порядке убывания среднего содержания следуют, %: фенантрен – 5,0; флуорантен – 3,3; пирен – 2,1; аценафтен – 2,0; флуорен – 2,0; хризен – 2,0; антрацен – 1,8; 2-метилнафталин – 1,5; карбазол – 1,5; бифенилоксид – 1,0; инден – 1,0. Все остальные соединения содержатся в количествах менее 1 %, а многие – в десятых, сотых и тысячных долях процентов. Однако масштабы производства кокса велики, и даже незначительное содержание каких-либо соединений позволяет говорить об их достаточно больших потен-

циальных ресурсах. На практике лишь немногие соединения извлекаются из КС для их промышленного применения. Более 50 % смолы (55 – 60 %) приходится на тяжелый остаток – пек. В нем содержатся в большом количестве полициклические соединения с гетероатомами в кольцах.

Переработку смолы начинают с тщательного обезвоживания, после чего ведется непрерывная перегонка с отбором первичных фракций. Их подразделяют в порядке возрастания температуры перегонки на фракции, именуемые в коксохимии маслами (табл. 1.5).

Таблица 1.5

Фракции каменноугольной смолы

Название фракции	Температура фракции, °С	Выход, %	Состав
Легкое масло	80 – 170	3 – 5	Циклопентадиен, ароматические углеводороды – бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, азотистые и сернистые гетероциклы
Среднее масло	170 – 240	10	Нафталин, метилнафталин, фенол, ксилолы
Тяжелое масло	240 – 270	10 – 15	Нафталин, крезолы, дифенил, аценафтен, хинолин
Антраценовое или зеленое масло	до 360	До 20	Антрацен, фенантрен, флуорен, индол, карбазол
Пек	остаток от перегонки	До 60	Высшие конденсированные ароматические углеводороды

Ввиду сложности химического состава угля пока не удалось точно установить картину превращений различных содержащихся в нем соединений. Известно только, что высокая температура процесса обуславливает почти полную ароматизацию образующихся при коксовании веществ.

Содержание алифатических соединений в продуктах коксования не превышает 3 – 5 %.

Остаток от перегонки (пек) представляет собой твердый продукт указанного в таблице состава. Принципиально из него можно выделять такие продукты, как бензофлуорантен, бензопирен и пицен. В больших объемах пек используют непосредственно в качестве связующего в производстве анодной массы, углеродных блоков, смололомитовых огнеупоров, для получения пекового кокса.

Коксохимическая промышленность в течение длительного времени являлась единственным поставщиком ароматического сырья. В настоящее время она сохраняет монопольное положение по производству полициклических ароматических соединений.

В рамках программы курса «Химическая технология органических веществ» не предусмотрено подробное рассмотрение коксохимического производства, в том числе и глубокой переработки каменноугольной смолы, поэтому рассмотрим только ее первичную переработку.

Технологический процесс фракционирования смолы обязательно включает предварительную подготовку, заключающуюся не только в обезвоживании, но и в освобождении от взвешенных примесей и растворенных солей. Установлено, что повышение содержания в КС воды на 1 % увеличивает расход энергии при фракционировании на 3 – 4 %.

В качестве примера рассмотрим одноколонную схему фракционирования смолы (рис. 1.12), используемую на многих коксохимических заводах России. Несмотря на видимую простоту, схема работает вполне надежно и эффективно даже с учетом существующих недостатков.

Общее число тарелок типового одноколонного ректификационного агрегата – 59. Нагрев исходной обезвоженной смолы осуществляется в трубчатой печи 1.

Пары из испарителя 2 поступают в нижнюю часть колонны между 3-й и 4-й тарелками. Первую антраценовую фракцию отбирают с 9-й и 11-й тарелок; поглотительную фракцию – с 15-й, 17-й, 19-й, 21-й, 23-й тарелок; нафталиновую – с 27-й, 29-й, 31-й, 33-й тарелок; фенольную – с 47-й, 49-й, 51-й тарелок.

В схеме используется однократное испарение смолы, все фракции, кроме легкого масла, выводятся в виде боковых отборов. Во всех боковых фракциях содержатся равновесные количе-

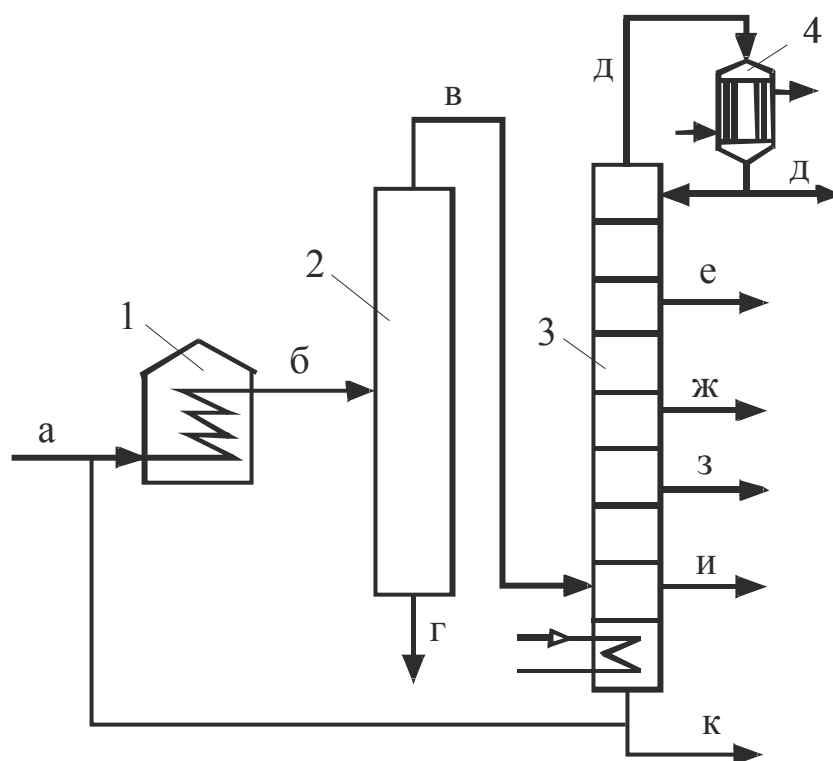


Рис. 1.12. Одноколонная схема дистилляции каменноугольной смолы:

1 – трубчатая печь; 2 – испаритель; 3 – фракционная колонна; 4 – холодильник-конденсатор; а – обезвоженная смола; б – паромасляная эмульсия; в – пары фракций; г – пек; д – легкое масло; е – фенольная фракция; ж – нафталиновая фракция; з – поглощительная фракция; и – I антраценовая фракция; к – II антраценовая фракция

ства низкокипящих компонентов, в связи с чем четкость разделения смолы оказывается недостаточной. Нафталин, в частности, присутствует практически во всех фракциях.

В литературе приведен ряд схем переработки смолы, позволяющих вести ее фракционирование более гибко. Эти схемы на практике применяются на относительно недавно построенных заводах, например на ОАО «Алтай-кокс». Рассмотренной технологической схемы достаточно для понимания сути процесса.

Сравнение методов получения ароматических углеводородов

Выходы наиболее важных ароматических углеводородов (1 кг на 1 т ископаемого сырья) при коксовании каменного угля,

каталитическом риформинге и пиролизе прямогонных фракций нефти приведены в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Выход ароматических углеводородов в различных процессах

Углеводород	Название процесса		
	Коксование	Пиролиз	Платформинг
Бензол	6 – 6,5	7 – 9	5 – 10
Толуол	1,5	4 – 6	5 – 7
Ксилолы	4,3	1,5 – 2,5	1 – 3
Нафталин	2 – 2,5	2 – 3	–

Как видно из приведенных данных, суммарный выход ароматических углеводородов при переработке нефти больше, чем при переработке каменного угля, особенно для бензола и толуола.

Следует иметь в виду, что в расчете не на нефть, а на фракцию нефти (лигроин) выход ароматических углеводородов примерно в 10 раз выше указанного.

1.5. Оксид углерода и синтез-газ

В промышленности органического синтеза в качестве сырья используют как чистый оксид углерода (CO), так и его смесь с водородом – синтез-газ. Из синтез-газа можно выделить водород, необходимый для ряда промышленных процессов (синтеза аммиака, гидрирования органических соединений, производства жидких углеводородов гидрогенизацией угля и др.).

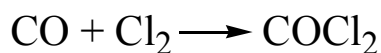
Оксид углерода представляет собой бесцветный трудно сжижаемый газ. Температура его конденсации $-192\text{ }^{\circ}\text{C}$ при атмосферном давлении. С воздухом образует взрывоопасную смесь; пределы взрываемости – от 12,5 до 75,0 %. Еще более взрывоопасен входящий в синтез-газ водород (4,0 – 75,0 %). Это говорит об очень высокой пожаро- и взрывоопасности цехов, где производится или используется этот продукт или его составляющие.

Оксид углерода является очень токсичным веществом. При его вдыхании гемоглобин крови превращается в карбоксигемоглобин, который не усваивает кислород, и человек погибает от

кислородного голодания. ПДК оксида углерода в атмосфере производственных помещений составляет 20 мг/м^3 . Обычные фильтрующие противогазы не поглощают оксид углерода, поэтому при работе (или нахождении) в помещении со значительным его содержанием пользуются либо изолирующими (шланговыми) противогазами, либо противогазами со специальным гопкалитовым патроном, содержащим оксиды марганца с добавками других оксидов. Эти соединения окисляют CO в CO_2 , делая воздух относительно безопасным для дыхания. Оксид углерода плохо сорбируется не только твердыми адсорбентами, но и жидкими поглотителями. Он малорастворим в воде и органических жидкостях и лишь образует комплексы с некоторыми солями. Практическое значение получила абсорбция оксида углерода из газовых смесей водно-аммиачными растворами солей одновалентной меди, которые поглощают его при низкой температуре и десорбируют при нагревании.

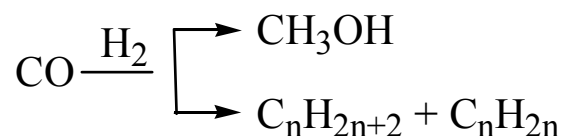
Синтезы на основе оксида углерода и синтез-газа

1. Хлорирование с образованием ценного продукта – фосгена

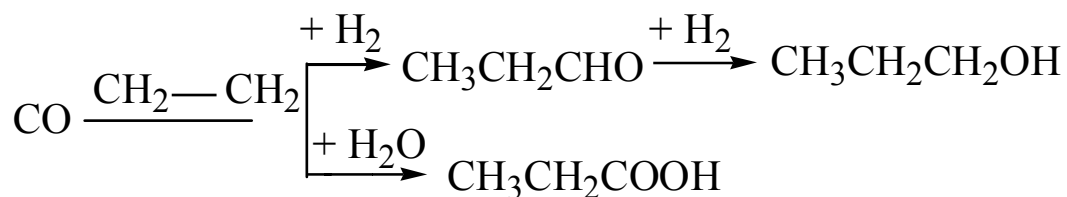


Фосген применяется для синтеза растворителей, красителей, лекарственных средств, поликарбонатов.

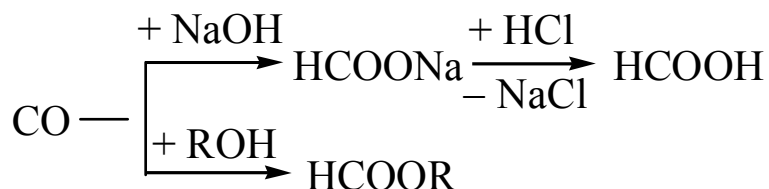
2. Гидрирование оксида углерода содержащимся в синтез-газе водородом. В зависимости от условий процесса образуются спирты (прежде всего метанол) или смеси углеводородов, применяемых в качестве моторного топлива или для получения углеводородов – алканов и алкенов:



3. Оксосинтез – реакции на основе олефинов, в результате которых образуются альдегиды, спирты, карбоновые кислоты

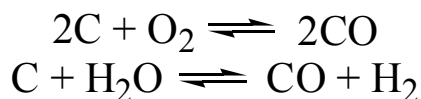


4. Синтез муравьиной кислоты и ее эфиров



Промышленное получение оксида углерода и синтез-газа

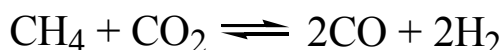
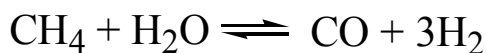
В одном из методов получения оксида углерода или его смеси с водородом в качестве сырья используется каменно-угольный кокс



Это бесперспективный метод в связи с тем, что кокс предназначен для других целей и весь объем его производства реализуется. Масштабы производства оксида углерода и синтез-газа таковы, что потребуются большой расход кокса для этого способа.

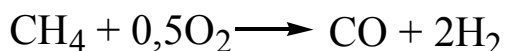
Перспективным следует считать получение синтез-газа путем газификации угля.

В настоящее время основным является метод получения синтез-газа из газообразного углеводородного сырья, в частности природного газа, состоящего главным образом из метана. Суть процесса состоит в конверсии метана водяным паром или диоксидом углерода:



Эти реакции сильно эндотермичны, и их равновесие смещается вправо лишь при высокой температуре. На практике процесс конверсии ведут при 750 – 850 °С и избытке водяного пара или диоксида углерода.

Еще один способ состоит в неполном окислении метана кислородом



Как видно из приведенных реакций, при конверсии метана водяным паром или диоксидом углерода образуется синтез-газ с различным соотношением CO и H₂. Осуществляя ту или иную реакцию или комбинируя их, можно получить синтез-газ желаемого состава.

Взаимодействие метана с водяным паром или диоксидом углерода возможно в отсутствие катализаторов, но в этих условиях протекает очень медленно: при 1000 °C требуется около 2 ч для достижения конверсии 70 – 80 %. Для газофазных непрерывных процессов это абсолютно неприемлемо. Поэтому для проведения конверсии применяют катализаторы, и одним из них является никель на оксиде алюминия, промотированный оксидами магния и хрома. Такой катализатор достаточно активен при 500 – 600 °C, но по условиям термодинамики на практике, как уже было сказано, температуру поддерживают более высокой (750 – 850 °C).

Третья реакция представляет собой неполное окисление метана кислородом воздуха. Реакция экзотермична и необратима при всех температурах, протекает с образованием побочных продуктов – диоксида углерода и воды. Кроме того, при высокой температуре реакции (1200 – 1500 °C) в результате крекинга дополнительно образуются смеси различных углеводородов.

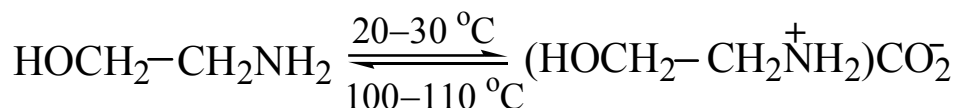
Производство и очистка синтез-газа

Как было сказано, при разных способах конверсии углеводородов состав получаемого продукта изменяется в следующих пределах (об. %):

CH ₄	0,5 – 2,0	H ₂	47 – 66
CO ₂	4,0 – 8,0	N ₂	0,5 – 1,5
CO	22 – 47		

Эту смесь необходимо очищать от диоксида углерода, что осуществляется разными методами. В промышленности широко распространена очистка водными растворами этаноламинов. При

обычной температуре этаноламин химически связывается с CO_2 с образованием соли, а при нагревании соль диссоциирует и происходит регенерация этаноламина



Возможны и другие варианты очистки, например селективная абсорбция диоксида N-метилпирролидоном, пропиленкарбонатом и др.

Экономическая эффективность процессов конверсии углеводородов существенно зависит от утилизации тепла топочных газов и горячих продуктов реакции, особенно при проведении конверсии под достаточно высоким давлением. Это тепло используют для подогрева исходных реагентов и для выработки пара высокого давления, на котором работают турбокомпрессоры компримирования исходного сырья. В результате указанной схемы утилизации тепла термический КПД современных установок доведен до 90 % и более.

Рассмотрим одну из технологических схем конверсии метана (рис. 1.13).

Природный газ под давлением 0,2 МПа подается в сатуратор 1, где насыщается парами воды горячего конденсата, поступающего из водонагревательной башни 6 через теплообменник 5. На выходе из сатуратора парогазовая смесь смешивается дополнительно с водяным паром и диоксидом углерода до соотношения $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 2 : 9 : 10$ и поступает в теплообменник 2, обогреваемый продуктами конверсии из конвертора 3.

Нагретая до 600 °С парогазовая смесь подается в смеситель конвертора, где смешивается с кислородом, и поступает на конверсию. Конвертированный газ после теплообменника 2 проходит котел-утилизатор 4, теплообменник 5 и поступает в башню 6 для нагрева воды, подаваемой в сатурационную башню 1. После водонагревательной башни конвертированный газ дополнительно охлаждается в холодильнике прямого смешения 7 и поступает на абсорбцию диоксида углерода в абсорбер 8, орошаемый охлажденным этаноламином. С верха колонны выходит очищенный синтез-газ, а этаноламин с поглощенным диоксидом углерода по-

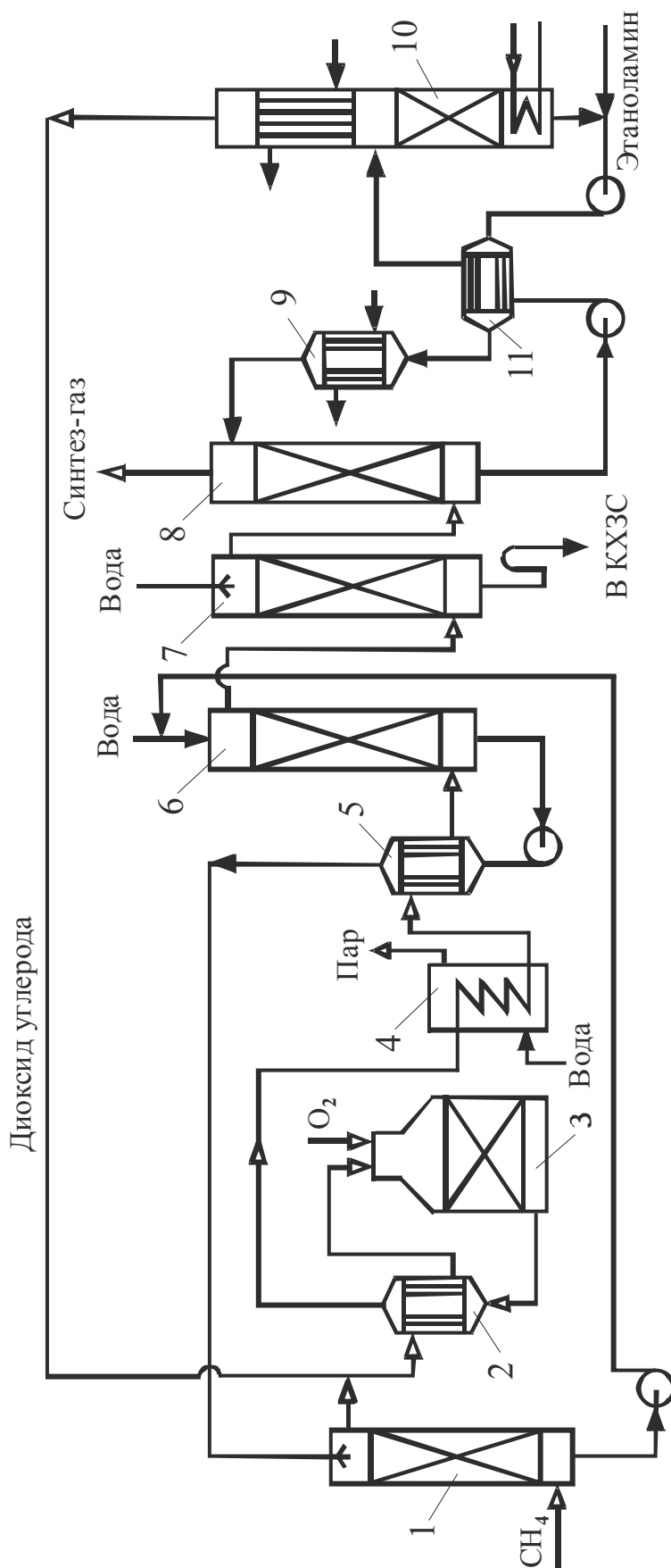


Рис. 1.13. Технологическая схема производства синтез-газа конверсией природного газа:
 1 – сатурационная башня; 2, 5, 11 – теплообменники; 3 – конвертор; 4 – котел-утилизатор; 6 – водо-нагревательная башня; 7 – холодильник прямого смешения; 8 – абсорбер; 9 – холодильник; 10 – десорбер

догревается в теплообменнике 11 и поступает на десорбцию диоксида в десорбер 10.

Диоксид поступает на смешение перед подачей в конвертор, а регенерированный этаноламин отдает свое тепло в теплообменнике 11, дополнительно охлаждается в холодильнике 9 и подается на абсорбцию в абсорбер 8.

По рассмотренной технологии продукты реакции на выходе имеют состав, % (об.):

CO ₂	2,2	H ₂	67,5
CO	28,4	N ₂	1,3
	CH ₄		0,6

2. ПРОЦЕССЫ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

Галогенированием называют процессы, в результате которых в органические соединения вводятся атомы галогенов. По вводимым атомам галогенов различают процессы фторирования, хлорирования, бромирования, йодирования.

Галогенирование относится к числу крупнотоннажных производств органического синтеза. Этим путем в больших масштабах получают продукты, имеющие разнообразное применение:

- галогенорганические мономеры (винилхлорид, хлоропрен, тетрафторэтилен и др.) – исходные вещества для синтеза высокомолекулярных соединений (ВМС);
- хлорорганические растворители (хлористый метилен, трихлорэтилен, четыреххлористый углерод, 1, 2-дихлорэтан);
- ядохимикаты (хлорофос, дихлофос, ДДТ, гексахлоран);
- промежуточные продукты для производства оксидов олефинов, спиртов, фенолов и т. д. (хлористые аллил, этил, бензол и др.);
- хлорфторпроизводные метана и этана, так называемые фреоны, используемые в холодильной технике;
- перхлоруглероды, являющиеся смазочными маслами и гидравлическими жидкостями.

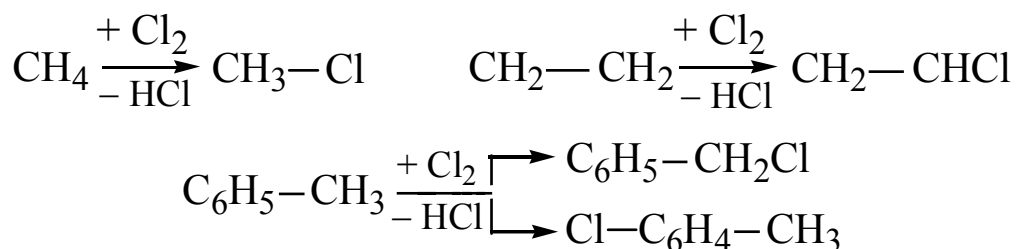
Наибольшее значение в промышленности имеет синтез алифатических хлорпроизводных, в меньших объемах используются хлорпроизводные ароматических соединений, фторпроизводные,

еще меньше использование бромпроизводных и совсем незначительно – йодпроизводных органических соединений.

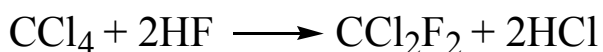
Процессы галогенирования протекают путем замещения различных атомов (или функциональных групп) на атомы галогенов, а также присоединением галогенов и галогенводородов по ненасыщенным связям органических соединений.

Из реакций замещения промышленное применение имеют главным образом замещение атомов водорода, гидроксильных групп на галогены и одних атомов галогена на другие (например, Cl на F).

Замещение атомов водорода на галоген может происходить при насыщенном и ненасыщенном атоме углерода и в ароматическом ядре

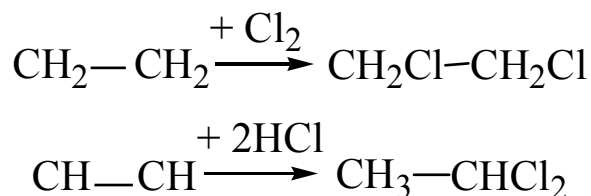


Замещение одного атома галогена на другой имеет значение для синтеза фтор- и йодпроизводных из более доступных хлорорганических соединений



Замещение гидроксильной группы в спиртах на атомы галогена используется крайне редко.

Хлорирование путем присоединения галогена и галогенводорода по двойной и тройной связям является другим важным методом получения галогенпроизводных



Кроме того, олефины способны к реакциям хлоргидринирования



Реакции галогенирования заметно отличаются друг от друга по энергетическим характеристикам, что необходимо учитывать при осуществлении этих процессов. Значения тепловых эффектов реакций фторирования, хлорирования, бромирования и йодирования приведены в табл. 2.1. Из таблицы видно, что тепловые эффекты уменьшаются в ряду: $F > Cl > Br > I$.

Особое место занимают процессы фторирования и йодирования. Действие фтора на органические соединения сопровождается очень большим выделением тепла, превышающим энергии разрыва связей C–C и C–H, и если не принять особых мер, то прямое фторирование углеводородов приведет к их глубокому разложению. Этим фторирование значительно отличается от других реакций галогенирования.

Таблица 2.1

Значения тепловых эффектов реакций галогенирования

Галоген	$-\Delta H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	
	Замещение	Присоединение
Фтор	460	540
Хлор	105	167
Бром	34	92
Йод	–50	17

Реакции замещения атомов водорода на фтор, хлор и бром являются экзотермическими и необратимыми. То же относится к присоединению этих галогенов по ненасыщенным связям. Что касается йода, то непосредственное взаимодействие его с углеводородами является равновесным процессом. По этой причине, а также вследствие низкой активности йода прямое йодирование существенно затруднено, и йодпроизводные получают другими методами.

Галогенирующие агенты

Галогенирующими агентами рассматриваемых процессов являются свободные галогены и галогенводороды.

Все галогены (кроме йода) растворимы в органических растворителях, что очень важно для проведения процесса – он про-

текает в гомогенных условиях. Галогены имеют резкий удушливый запах, сильно раздражают слизистые оболочки дыхательных путей. Особенно агрессивен фтор, который разлагает даже воду.

Свободные галогены вызывают коррозию аппаратуры, которая усиливается в присутствии даже следов влаги. Поэтому при изготовлении аппаратуры для проведения процессов фторирования используют медь или никель; при хлорировании и бромировании внутреннюю поверхность аппаратов защищают покрытием (эмалью), никелевыми листами, футеровкой керамическими материалами или используют высоколегированные стали. В целях снижения коррозии следует применять максимально сухие реагенты. В ряде случаев для процессов хлорирования используют, так называемый, хлор-газ, получаемый электролизом водных растворов поваренной соли. Он содержит около 92 % (об.) хлора, остальное – примеси азота, кислорода и диоксида углерода. Когда присутствие этих примесей неприемлемо для проведения процесса, применяют газ, получаемый испарением жидкого хлора.

Галогенводороды в промышленных процессах галогенирования используют преимущественно в безводном состоянии. Все они, как и галогены, имеют резкий запах и раздражают слизистые оболочки дыхательных путей. Особенно опасен фтористый водород – он способен разрушать кожные покровы и костную ткань.

Коррозирующее действие безводных галогенводородов меньше, чем действие их водных растворов или свободных галогенов. Однако в присутствии влаги необходима защита аппаратуры от коррозии.

Вследствие высокой токсичности галогенирующих агентов предъявляются повышенные требования к герметичности оборудования и вентиляции цехов; на рабочих местах должны находиться противогазы и средства для оказания первой помощи.

Галогены, особенно фтор и хлор, могут образовывать взрывоопасные смеси с углеводородами. В этом случае фтор и хлор ведут себя подобно кислороду.

Многие галогенпроизводные также достаточно токсичны. Они влияют на центральную нервную систему, оказывают угнетающее действие. Некоторые хлорпроизводные раздражают слизистые оболочки (хлористый бензил, хлорангидриды кислот,

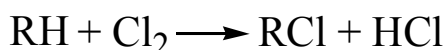
хлорацетон) и кожу (хлористый бензил, монохлоруксусная кислота), а также обладают удушающим действием (фосген).

Взрывоопасность процессов галогенирования обусловлена тем, что галогенпроизводные, как и углеводороды, образуют взрывоопасные смеси с воздухом. При увеличении числа атомов галогена в молекуле галогенпроизводных взрывоопасность их уменьшается, а четыреххлористый углерод вообще не горит.

Обеспечение взрывобезопасности при галогенировании имеет существенное значение для выбора технологических условий и аппаратного оформления процессов.

2.1. Хлорирование парафинов и их галогенпроизводных

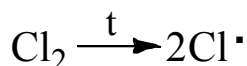
Хлорирование предельных углеводородов протекает путем замещения атомов водорода



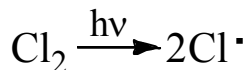
Эта реакция была открыта в 1840 г. и с тех пор успешно применяется в промышленности.

Замещение протекает по радикально-цепному механизму. Образование свободных радикалов путем расщепления молекулы хлора на стадии зарождения цепи может происходить различными способами:

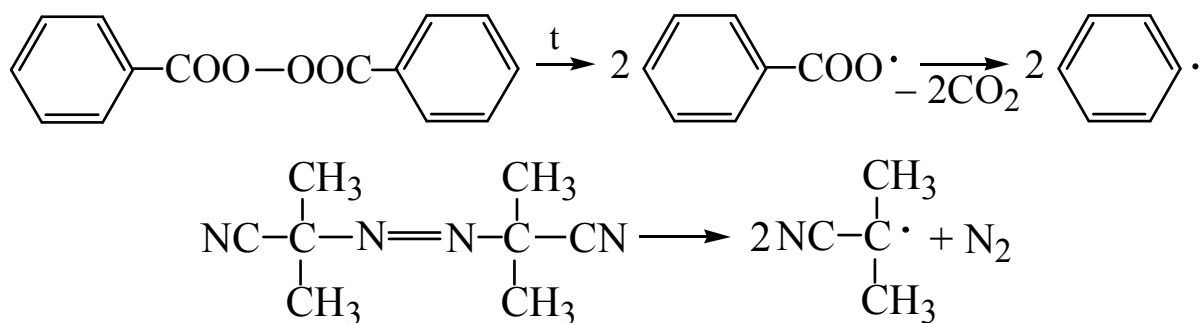
– под действием высокой температуры (термическое хлорирование, протекающее обычно в газовой фазе)



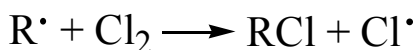
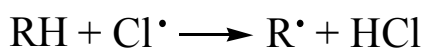
– при поглощении кванта энергии, например, при облучении ультрафиолетовым светом (фотохимическое хлорирование)



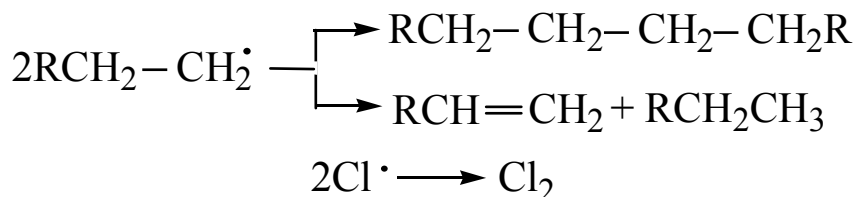
– под действием инициаторов – химических веществ, способных при повышенной температуре распадаться на свободные радикалы; чаще в качестве инициаторов используют пероксид бензоила и азодиизобутиронитрил



Развитие (продолжение) цепи осуществляется радикалом хлора, образовавшимся на стадии зарождения. При хлорировании парафинов звено реакционной цепи состоит из двух элементарных актов свободно-радикального замещения



Обрыв цепи при хлорировании в газовой фазе обычно происходит на стенке реакционного сосуда или на насадке. При жидкофазном хлорировании имеет место квадратичный обрыв цепи с участием углеводородных радикалов или радикалов хлора



Также возможен перекрестный обрыв цепи



При радикально-цепном хлорировании необходимо применять чистые вещества с минимальным количеством примесей, способных ингибировать процесс. Для хлорирования используют газ, полученный испарением жидкого хлора.

Энергия активации реакций с участием свободных радикалов мала. Суммарная величина энергии определяется в основном стадией зарождения цепи. Величина энергии реакции при термическом инициировании составляет 126 – 168 кДж/моль, при химическом – 61 – 84 кДж/моль, при фотохимическом – 21–42 кДж/моль. Для термического инициирования требуется температура 250 – 500 °С, для инициирования пероксидом бензоила и азодиизобутиронитрилом – 100 – 120 °С и 70 – 100 °С соответ-

ственно. Фотохимическое хлорирование от температуры не зависит.

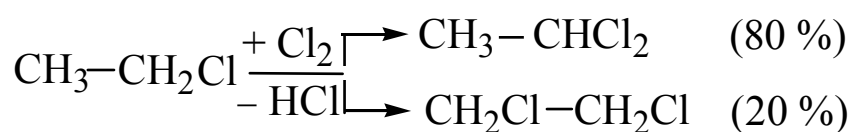
Способами интенсификации процессов являются:

- повышение температуры при термическом хлорировании;
- повышение температуры и концентрации инициатора при химическом иницировании;
- увеличение мощности излучения при фотохимическом хлорировании.

Правила замещения

При хлорировании парафиновых углеводородов состав продуктов зависит от направления атаки реагента. К метану и этану это не относится, а начиная с пропана, получаются изомеры, и чем длиннее и разветвленнее молекула углеводорода, тем больше количество изомеров. Состав изомеров определяется относительной подвижностью различных атомов водорода. Реакционная способность атомов водорода зависит от того, при каком углеродном атоме он находится – первичном, вторичном или третичном, и изменяется в последовательности третичный > вторичный > первичный. Например, при 400 °С в газовой фазе соотношение реакционных способностей атомов водорода при первичном, вторичном или третичном атомах равно 4,4 : 3,2 : 1. Это соотношение зависит от температуры и способа хлорирования.

Реакционная способность атомов водорода, связанных с тем же атомом углерода, что и хлор, не меняется. Например, реакционная способность атома водорода в группах $-\text{CH}_2\text{Cl}$ и $-\text{CH}_3$ одинакова. Атомы водорода при соседнем углеродном атоме, связанным с хлором, т. е. в α -положении, сильно дезактивируются, причем чем выше температура, тем больше дезактивация. В β -положении дезактивирующее влияние сказывается меньше и быстро падает далее по цепи по мере удаления от атома хлора. Поэтому, например, при хлорировании этилхлорида преимущественно получается 1, 1-дихлорэтан



Для процессов хлорирования характерна последовательность реакций замещения. Путем последовательного введения атома хлора в молекулу метана получают четыреххлористый углерод



Таковыми же последовательными превращениями из этана можно получить гексахлорэтан.

Продукты, получаемые хлорированием парафинов

Все хлорпроизводные метана находят практическое применение: хлористый метил (CH_3Cl) – газ с температурой конденсации $-23,7^\circ\text{C}$; хлористый метилен (CH_2Cl_2) – низкокипящая жидкость с температурой кипения $39,8^\circ\text{C}$; трихлорметан (CHCl_3) – жидкость с температурой кипения $61,2^\circ\text{C}$; четыреххлористый углерод (CCl_4) – жидкость с температурой кипения $76,5^\circ\text{C}$.

Хлористый метил и хлористый метилен получают хлорированием метана при $500 - 550^\circ\text{C}$ в газовой фазе, а хлороформ и четыреххлористый углерод – фотохимическим хлорированием хлористого метилена в жидкой фазе.

Хлористый метил применяют как метилирующий агент, например, для получения метилмеркаптана (CH_3SH) и др. Хлористый метилен очень хороший растворитель. За счет высокой подвижности хлора может использоваться в ряде реакций замещения. Хлороформ используется как промежуточный продукт для ряда синтезов, например, для получения фреонов и чрезвычайно ценного мономера – тетрафторэтилена. Четыреххлористый углерод применяется как растворитель, в производстве фреонов, в частности фреона-12 (CCl_2F_2).

Хлорпроизводные этана получают как заместительным хлорированием этана, так и по реакции присоединения галогенов и галогенводородов к этилену. Полихлорпроизводные этана получают жидкофазным последовательным хлорированием 1, 2-дихлорэтана



Хлорпроизводные этана и этилена применяются в качестве промежуточных продуктов органического синтеза, растворителей, компонентов фумигантов.

Технология хлорирования парафинов

Процессы хлорирования парафинов и их галогенпроизводных разделяют на две группы: жидкофазные и газофазные. Преимущество первых состоит в проведении процесса при умеренных температурах (100 – 120 °С) и легкости отвода тепла благодаря высоким коэффициентам теплоотдачи от жидкости к стенке аппарата. К недостаткам можно отнести дополнительные затраты на инициатор или облучение. Выбор жидкофазного метода более оправдан в случае термической нестабильности хлорпроизводных, способных дегидрохлорироваться при повышенных температурах. Тем не менее, в промышленности применяют оба процесса.

Жидкофазное хлорирование осуществляют пропусканием газообразного хлора через жидкую реакционную массу. Барботируя через жидкость, хлор растворяется в ней, и реакция идет в растворе. Образующийся хлористый водород десорбируется и удаляется в виде газа с последующим улавливанием, а продукты хлорирования постепенно накапливаются в жидкости. Применяемое давление превосходит атмосферное лишь на величину, необходимую для преодоления сопротивления движения реакционной массы.

Из способов инициирования большее распространение имеет фотохимический. Он позволяет вести процесс при низкой температуре, исключает затраты на дорогостоящие инициаторы и приводит к образованию более чистого продукта. Следует отметить, что фотохимическое инициирование усложняет конструкцию аппарата и дополнительной статьей расхода являются затраты на облучение.

Для проведения процессов хлорирования используют, как правило, колонные аппараты барботажного типа. Необходимое требование ко всей аппаратуре – защита ее от коррозии.

Рассмотрим технологическую схему непрерывного процесса жидкофазного хлорирования (рис. 2.1).

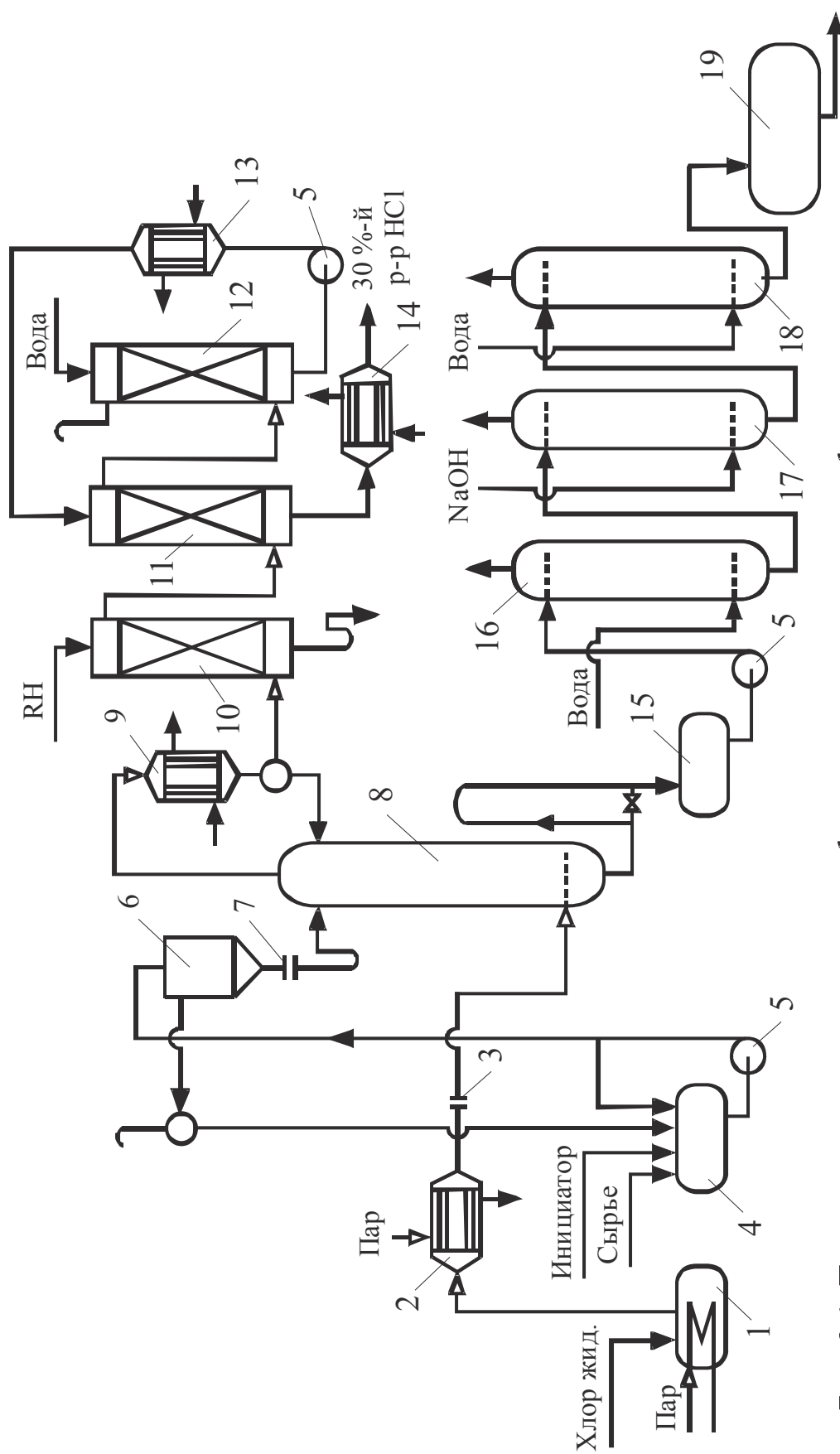


Рис. 2.1. Технологическая схема жидкофазного хлорирования парафинов:

1 – испаритель; 2 – подогреватель; 3, 7 – Дозатор; 4 – емкость; 5 – насос; 6 – напорный бак; 8 – реактор-хлоратор; 9, 13, 14 – холодильники; 10, 11, 12 – абсорбенты; 15, 19 – сборники; 16, 17, 18 – промывные колонны

Процесс можно разбить на четыре основные стадии: подготовка сырья, хлорирование, обработка отходящих газов и переработка реакционной массы.

Подготовка сырья. Жидкий хлор подается в испаритель 1, затем газообразный хлор через подогреватель 2 и расходомер 3 направляется в реактор 8. Исходный парафин подается сначала в емкость 4, затем центробежным насосом 5 в напорный бак 6 и далее через расходомер 7 в реактор 8. Количество напорных баков должно быть не менее двух, чтобы обеспечить непрерывность подачи – из одного подают, другой заполняют и т. д.

Если хлорирование ведут в присутствии инициаторов, то раствор инициатора готовят в емкости 4, используя циркуляционное перемешивание.

Стадия хлорирования. Реакция протекает в барботажном аппарате, который представляет собой реактор вытеснения, работающий по принципу противотока. В реакторе под барботером оставлено небольшое пространство, где завершается реакция хлорирования.

Обработка отходящих газов. Выходящий из реактора 8 газ состоит в основном из хлористого водорода и захваченных им паров органических, в том числе и хлорорганических, веществ. Пары органики конденсируются в обратном холодильнике 9 и возвращаются в реактор. Несконденсировавшаяся органика и хлористый водород из разделительного сосуда последовательно проходят три насадочные колонны.

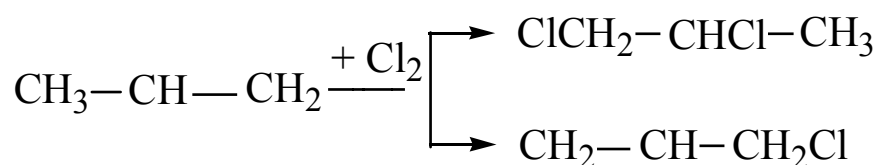
В насадочном абсорбере 10 происходит орошение каким-либо органическим растворителем, оставшаяся часть органики поглощается и выводится в виде раствора из нижней части колонны. Газ поступает в скруббер 11, орошаемый разбавленной соляной кислотой, которая подается из скруббера 12. В нем поглощается основная часть хлористого водорода, в результате чего из куба колонны 11 вытекает 30 %-ная соляная кислота. Она охлаждается в холодильнике 14 и выводится из системы на потребление.

Газ с остатками хлористого водорода из верхней части скруббера 11 направляется в скруббер 12, орошаемый водой. Из нижней части колонны 12 вытекает 3 – 5 %-ная соляная кислота, которая охлаждается в холодильнике 13 и подается в скруббер 11.

Переработка реакционной массы. «Сырая» реакционная масса содержит растворенный хлористый водород, поэтому, прежде всего, она подвергается нейтрализации и промывке. Это необходимо по двум причинам: во-первых, продукт не должен содержать посторонних примесей, во-вторых, следует предотвратить коррозию последующей аппаратуры. Для нейтрализации и промывки используют систему из трех противоточных колонн 16, 17, 18. Реакционная масса из емкости 15 насосом прокачивается через эти колонны. В колонны 16 и 18 подается вода, в колонну 17 – водный раствор NaOH. Очищенная реакционная масса собирается в емкости 19, откуда подается на ректификацию.

2.2. Хлорирование ненасыщенных соединений

Ненасыщенные соединения способны как к реакциям замещения атомов водорода на хлор, так и к присоединению хлора по ненасыщенным связям. Для олефинов нормального строения почти количественно осуществляются оба направления. Решающим фактором в изменении пути реакции является температура. Так, пропилен при действии на него хлора в газовой фазе дает два продукта: 1, 2-дихлорпропан и хлористый аллил



В зависимости от температуры соотношение продуктов меняется. Образованию продукта присоединения благоприятствует более низкая температура, а продукту замещения – более высокая. Соотношения скоростей этих процессов можно изобразить в виде кривых расходования хлора на реакции присоединения и замещения (рис. 2.2). С повышением температуры возрастает доля процесса замещения, и при 500 °С этот процесс становится преобладающим.

Аналогичная зависимость наблюдается и для других олефинов, причем имеется «критическая» температура, при которой вероятность протекания реакции по пути замещения и присоединения одинакова.

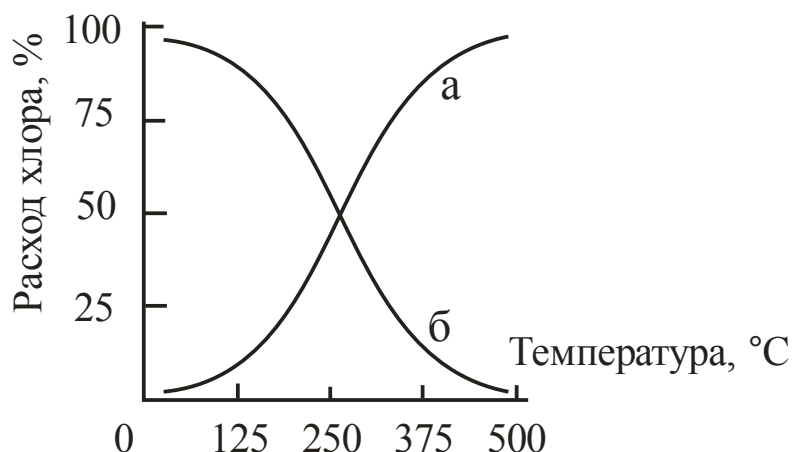
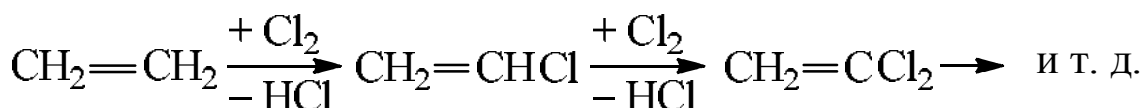


Рис. 2.2. Кривые расходования хлора на реакции замещения (а) и присоединения (б) при хлорировании пропилена

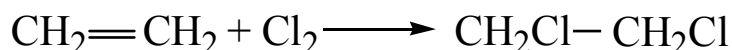
Значение «критической» температуры зависит от числа углеродных атомов олефина и понижается при удлинении углеводородной цепи. Так, для этилена она составляет 270 – 350 °С, для пропилена – 250 – 300 °С, для 2-бутена – 170 – 220 °С, для 2-пентена – 150 – 200 °С.

Хлорирование олефинов путем замещения, как и хлорирование парафиновых углеводородов, является последовательно-параллельной реакцией, при которой атомы водорода могут замещаться один за другим



Закономерности протекания таких реакций, характерные для парафинов, соблюдаются и для олефинов.

Хлорирование олефинов путем присоединения протекает преимущественно в газовой фазе при относительно низкой температуре по радикально-цепному механизму. Если при газофазной реакции начинается конденсация продуктов, то процесс резко ускоряется и идет в основном в появляющейся жидкой фазе. При этом изменяется механизм реакции – процесс протекает путем электрофильного присоединения. Классическим примером таких процессов является получение 1, 2-дихлорэтана хлорированием этилена



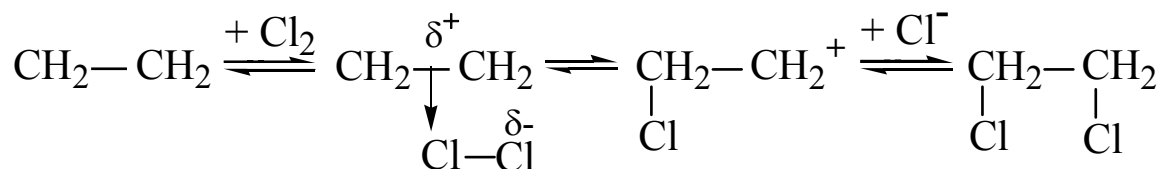
Эта реакция лежит в основе промышленного способа получения 1, 2-дихлорэтана. Она протекает довольно быстро даже при низкой температуре в отсутствие катализатора.

Кинетическое уравнение этого процесса имеет вид

$$r = k[\text{RCH}=\text{CH}_2][\text{Cl}_2]^n,$$

где n – порядок реакции по галогену, изменяется от 1 до 3 в зависимости от концентрации галогена.

Механизм реакций электрофильного присоединения галогенов по ненасыщенным связям состоит в промежуточном образовании π -комплекса и карбкатиона:



Реакция катализируется кислотами Льюиса, которые ускоряют переход π -комплекса в карбкатион.

Присоединение галогенов к олефинам сопровождается образованием продуктов дальнейшего замещения. Так, при синтезе 1, 2-дихлорэтана побочно получают 1, 1, 2-трихлорэтан и тетрахлорэтан.

Характеристика получаемых продуктов

1, 2-Дихлорэтан – жидкость (температура кипения 83,5 °С, плотность 1250 кг/м³). Является хорошим растворителем, но его применение для этих целей ограничивается крайней необходимостью ввиду его высокой токсичности. Достаточно широко используется в качестве промежуточного продукта в производстве, например этиленгликоля, этилендиамина и др. Является компонентом фумигантов.

1, 2-Дихлорпропан – жидкость (температура кипения 96,4 °С, плотность 1160 кг/м³). Применяется как растворитель, компонент фумигантов и для других целей. Представляет интерес использование его в качестве алкилирующего агента.

Газофазное хлорирование

Процесс состоит в том, что смесь хлора с газообразным органическим веществом пропускают через реактор, в котором при определенной температуре и времени контакта они подвергаются соответствующим превращениям. Обычно реакции этого типа протекают по радикально-цепному механизму, и зарождение цепи осуществляется термическим путем. В некоторых случаях используют гетерогенные катализаторы.

Несмотря на отсутствие ингибирующего действия кислорода и других примесей при высоких температурах, приходится использовать все-таки жидкий хлор, так как при рециркуляции непревращенного газа происходит накопление примесей, находящихся в хлор-газе, что отрицательно влияет на ход процесса.

Важным параметром является температура. Применение высоких температур в данных процессах ограничено из-за вероятности расщепления хлорпроизводных. Склонность к расщеплению растет с удлинением цепи. С учетом этого хлориды этана, например, получают при 450 °С, а хлорпентаны – только при температуре 250 – 270 °С. Время контакта изменяется в диапазоне от 0,1 до 2 с. Давление – чуть выше атмосферного.

Процессы газофазного хлорирования проводят обычно в адиабатических реакторах. Конструкция может быть самой разнообразной, вплоть до предельно простой – керамической трубы. В хлораторе с псевдоожиженным слоем твердого зернистого катализатора, в качестве которого используют, например, активированный уголь, хлорирование метана и этана можно проводить при температуре 350 – 400 °С. Недостатком этого типа хлоратора является значительное продольное перемешивание, в результате чего имеет место «проскок» – отдельные объемы реагирующих веществ находятся в зоне реакции различное время. В случае быстрых реакций, например при получении хлористого аллила, реактора типа керамической трубы бывает достаточно. Иногда используют комбинацию реакторов этих двух типов.

Реакционные газы, выходящие из реактора, содержат непревращенный углеводород, хлорпроизводные, хлористый водород, инертные примеси. После утилизации их тепла переработка реакционной смеси возможна двумя методами:

1. При получении летучих хлорпроизводных вначале улавливают хлористый водород с получением концентрированной соляной кислоты. Затем очищают хлорпроизводное от остатков хлористого водорода водным раствором щелочи, пропускают газы над каким-либо водопоглощающим осушителем и конденсируют хлорпроизводные. Несконденсировавшийся газ возвращают на реакцию, а конденсат направляют на ректификацию с целью выделения целевого продукта высокой концентрации.

2. Проводят первичную конденсацию хлорпроизводных и исходных углеводородов с получением хлористого водорода в газообразном состоянии.

Технология газофазного хлорирования

Технология хлорирования в газовой фазе состоит из тех же стадий, что и при жидкофазном хлорировании.

Подготовка реагентов заключается в испарении жидкого хлора, нагревании газообразного хлора, осушке исходных веществ, смешении реагентов друг с другом и рециркулятом. В случае использования жидких углеводородов их предварительно испаряют и нагревают до необходимой температуры. Реакционную смесь, выходящую из хлоратора, очищают от хлористого водорода и разделяют рециркулирующие вещества и целевые продукты.

В качестве примера рассмотрим технологическую схему производства хлористого аллила (рис. 2.3).

Жидкий хлор испаряют в аппарате 1, подогревают его в паровом подогревателе 2, после чего хлор поступает в хлоратор 4. Пропилен нагревают до 350 °С в трубчатой печи 3 и подают в верхнюю часть хлоратора 4, выполняющую роль смесителя. Горячие реакционные газы проходят циклон 5, где отделяются от кокса и сажи, и холодильник 6, который может служить котлом-утилизатором — источником получения энергетического пара. После холодильника 6 реакционные газы поступают в отпарно-конденсационную колонну 7. Она орошается сверху жидким пропиленом, за счет испарения которого газ охлаждается; при этом из него полностью конденсируются все хлорпроизводные.

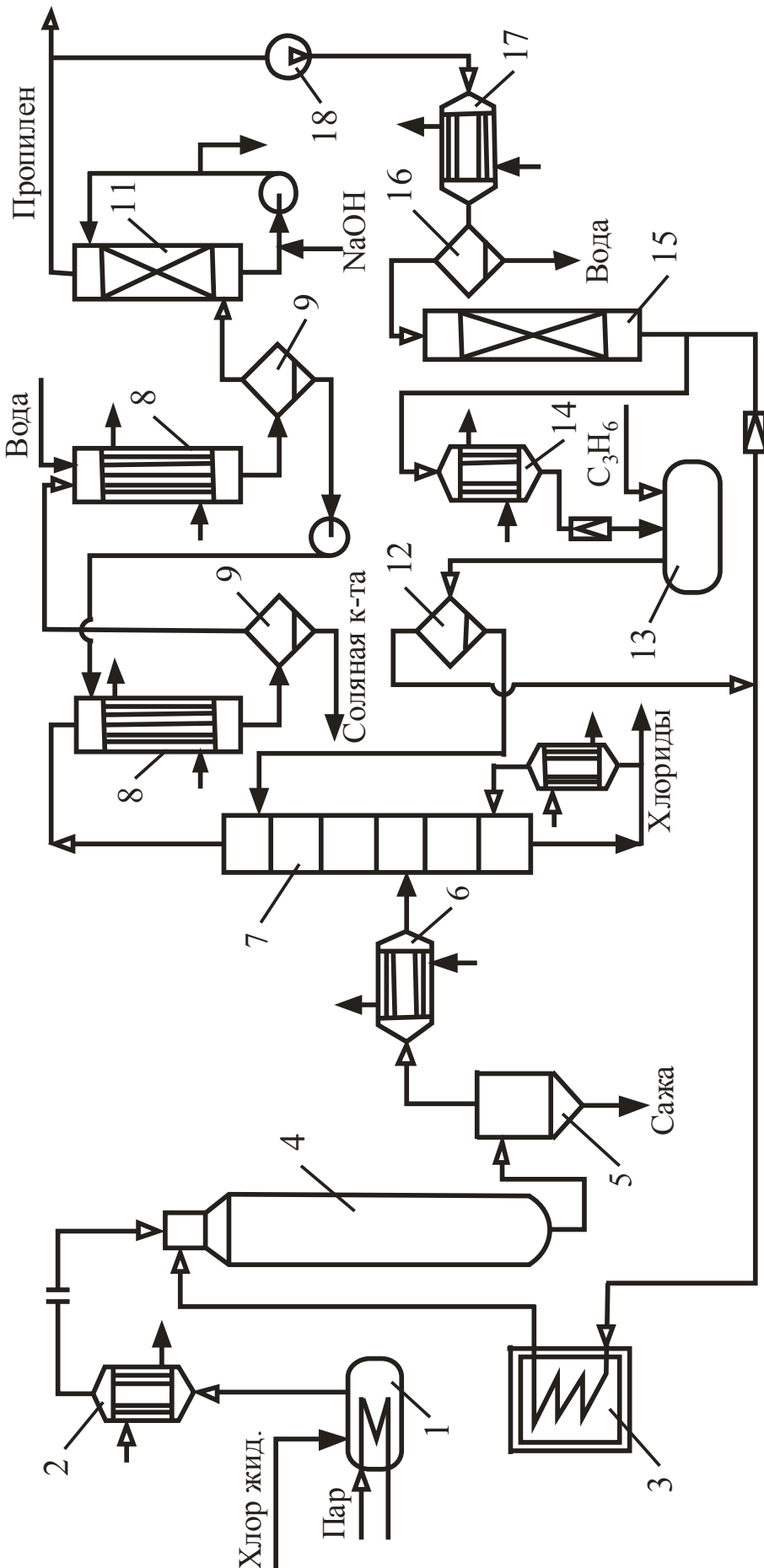


Рис. 2.3. Технологическая схема производства аллилхлорида:

1 – испаритель; 2 – подогреватель; 3 – трубчатая печь; 4 – хлоратор; 5 – циклон; 6, 17 – холодильники; 7 – отпарная колонна; 8 – пленочный абсорбер; 9, 12, 16 – сепараторы; 10 – циркуляционный насос; 11 – скруббер; 13 – емкость; 14 – конденсатор; 15 – абсорбер-осушитель; 17 – холодильник; 18 – компрессор

Пропилен и хлористый водород из верхней части колонны 7 поступают на абсорбцию хлористого водорода, в результате которой получается концентрированная соляная кислота. В качестве одного из вариантов используются пленочные абсорберы 8, в каждом из которых газ и вода (или соляная кислота) движутся прямотоком сверху вниз.

Газ после сепаратора 9 дополнительно очищают от хлористого водорода в щелочном скруббере 11, а непревращенный пропилен сжимают компрессором 18 до 1,5 – 2 МПа. Сжатый пропилен охлаждают в холодильнике 17 и отделяют от сконденсировавшейся воды в сепараторе 16, после чего газ очищают и осушают на оксиде алюминия в абсорбере 15. Далее часть сухого пропилена в газообразном состоянии редуцируют, нагревают в трубчатой печи 3 и направляют на реакцию. Остальное количество пропилена конденсируется в холодильнике 14 и собирается в емкости 13. Жидкий пропилен также редуцируется, при этом он охлаждается и частично испаряется. Эти пары вместе с газом из емкости 13 объединяют с пропиленом, идущим на реакцию, а жидкий пропилен подают на орошение колонны 7. Жидкую сухую фракцию вводят под давлением в емкость 13. При циркуляции в газе накапливаются инертные примеси, и во избежание чрезмерного разбавления газ частично сбрасывают в атмосферу.

Смесь хлорпроизводных из куба колонны 7 направляют на ректификацию с целью получения товарного хлористого аллила.

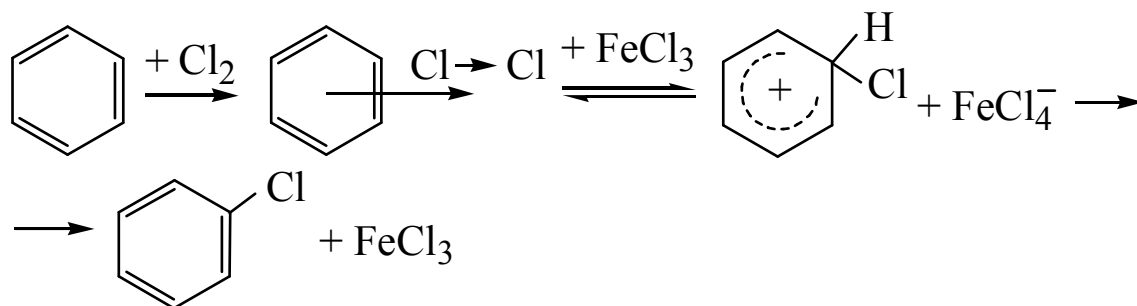
2.3. Хлорирование ароматических углеводородов

Ароматические углеводороды способны к трем различным превращениям при хлорировании: замещению атомов водорода в ароматическом ядре, замещению в боковой цепи и присоединению хлора по двойным связям ароматического кольца.

Хлорирование в ароматическое ядро

Замещение атомов водорода в ароматическом ядре на хлор является очень типичной и распространенной реакцией ароматических углеводородов. Она протекает в присутствии гомогенных катализаторов в мягких условиях, когда другие направления про-

цесса маловероятны. Катализаторами являются хлориды железа, алюминия, цинка, сурьмы, олова, т. е. апротонные кислоты, или кислоты Льюиса. На практике чаще используют наиболее дешевый и доступный хлорид железа. Процесс протекает по механизму электрофильного замещения:



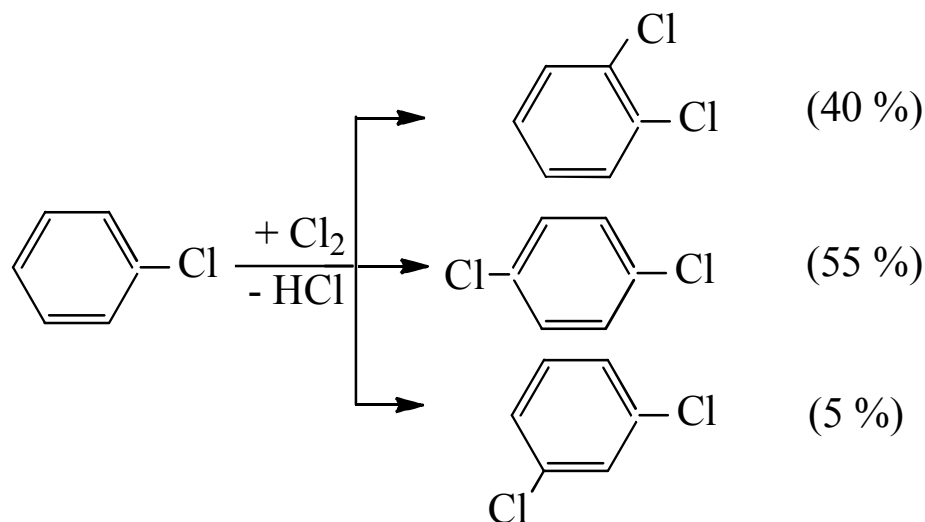
Первой стадией является образование π -комплекса ароматического соединения с молекулой хлора. Катализатор взаимодействует с этим комплексом, что способствует поляризации связей и образованию σ -комплекса (карбокатиона). Кинетические исследования показали, что скорость реакции выражается уравнением

$$r = k[\text{FeCl}_3][\text{ArH}][\text{Cl}_2]$$

Влияние заместителей, имеющих в ароматическом ядре, на его реакционную способность и ориентацию хлора такое же, как и в других реакциях электрофильного замещения в ароматическом кольце: электронодонорные группы повышают способность ядра к замещению и ориентируют хлор преимущественно в *орто*- и *пара*-положения, а электроноакцепторные заместители понижают реакционную способность ядра и ориентируют хлор в *мета*-положение.

Среди других реакций электрофильного замещения хлорирование отличается повышенной чувствительностью к влиянию заместителей. Например, некаталитическая реакция хлорирования толуола в растворе уксусной кислоты протекает в 343 раза быстрее реакции хлорирования бензола, а пентаметилбензол хлорируется быстрее бензола в $4 \cdot 10^9$ раз. При хлорировании в присутствии хлорида железа разница в скорости хлорирования уменьшается, тем не менее, толуол замещается в 4 – 5 раз быстрее бензола. Эти обстоятельства непременно должны учитываться при проведении процессов.

При хлорировании хлорпроизводного атомы галогена в ядре действуют двояко: как электронодонорные заместители ориентируют в *орто*- и *пара*-положение, как электроноакцепторные – дезактивируют ароматическое ядро



Продукты, получаемые хлорированием в ядро

Хлорбензол – бесцветная жидкость; температура кипения 132 °С; применяется как растворитель, но главным образом используется в качестве промежуточного продукта в производстве фенола, некоторых аминов, нитрохлорбензолов, хлоранилинов, нитрофенолов, из которых в свою очередь получают красители, лекарственные и взрывчатые вещества, пестициды.

о-Дихлорбензол – жидкость с температурой кристаллизации 17,5 °С; *п*-дихлорбензол – кристаллическое вещество с температурой плавления 33 °С, кипит при 173,4 °С. Технический *о*-дихлорбензол состоит из смеси *о*-, *п*- и *м*-изомеров, в том числе 70 % *о*-дихлорбензола; применяется как растворитель и абсорбент. *п*-Дихлорбензол обладает значительным инсектицидным действием и может применяться как ядохимикат.

Полихлорнафталины, содержащие три и более атома хлора на одну молекулу нафталина, получают хлорированием расплавленного нафталина в присутствии хлоридов металлов. Они применяются в электротехнической промышленности в качестве диэлектриков, а также для пропитки бумаги с целью придания ей огнестойкости.

Хлорфенолы благодаря большой активизирующей роли гидроксильной группы при хлорировании образуют всевозможные изомеры вплоть до пентахлорфенола. 2, 4-Дихлорфенол и 2, 4, 5-трихлорфенол применяют для синтеза гербицидов. Пентахлорфенол обладает сильным бактерицидным действием и применяется для пропитки древесины.

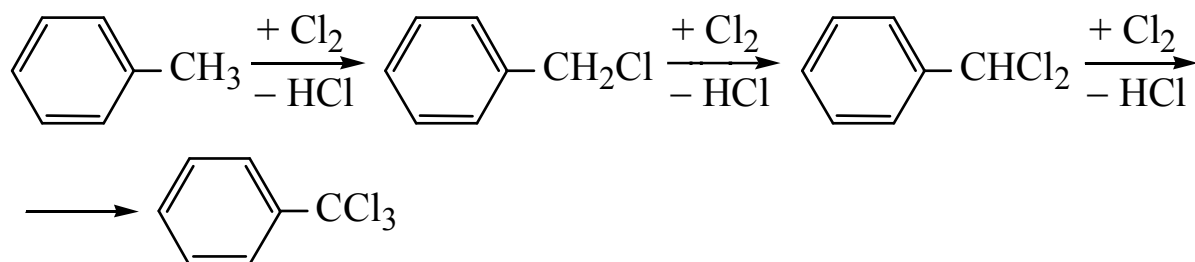
Хлорирование в боковую цепь

Хлорирование ароматических углеводородов в боковую цепь протекает по радикально-цепному механизму, причем недопустимо использовать стальной реактор, так как в небольших количествах может образоваться хлорид железа, что приведет к реакции электрофильного замещения.

Радикальное замещение в боковую цепь настолько активируется ароматическим ядром, что хлорирование толуола осуществляется уже при 100 – 110 °С в отсутствие освещения или инициатора. Таким образом, насыщенная боковая цепь в ароматическом соединении ведет себя подобно парафиновому углеводороду. При освещении и действии инициатора реакция хлорирования значительно ускоряется. Чтобы избежать присоединения хлора по непредельным связям ароматического ядра, процесс ведут при температуре около 100 °С.

Замещение в боковую цепь возможно для соединений, содержащих в ядре различные функциональные группы, а также для многоядерных и конденсированных ароматических веществ.

Подобно хлорированию парафиновых углеводородов при замещении в боковую цепь также происходит последовательное введение атомов хлора вплоть до образования продуктов исчерпывающего замещения:



Из продуктов, получаемых замещением ароматических соединений в боковую цепь, в промышленности органического синтеза наибольшее значение имеет хлористый бензил. Он представляет собой жидкость с температурой кипения 179 °С. Раздражающе действует на кожу, вызывает слезотечение. Хлористый бензил является основой для синтеза всех соединений, содержащих бензильную группу – бензилового спирта, его эфиров, бензилцианида, бензиламина и др.

2.4. Процессы гидрохлорирования

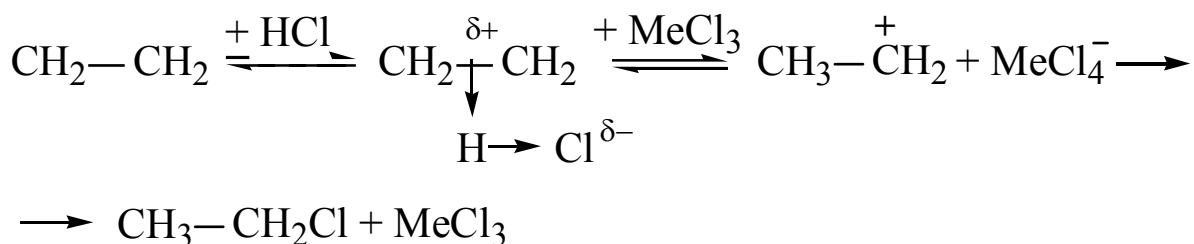
Под гидрохлорированием подразумеваются процессы присоединения хлористого водорода по двойным и тройным С–С-связям. Гидрохлорирование олефинов подчиняется правилу Марковникова, согласно которому водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода.

В целом гидрохлорирование олефинов является экзотермическим обратимым процессом



Равновесие реакции смещается вправо при снижении температуры, и при температуре ниже 50 °С она становится практически необратимой.

Галогенводороды, как и галогены, характеризуются различной реакционной способностью, которая изменяется противоположно активности самих галогенов. Поэтому гидроиодирование и гидробромирование могут протекать без катализаторов. В принципе же катализаторами процессов гидрогалогенирования являются апротонные кислоты. Механизм реакции – электрофильный, причем считается, что катализатор MeCl_3 облегчает переход π -комплекса в σ -комплекс:



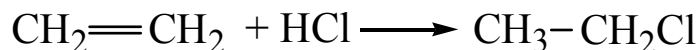
Этому механизму соответствует экспериментально полученное кинетическое уравнение

$$r = k[\text{MeCl}_3][\text{HCl}][\text{RCH}=\text{CH}_2]$$

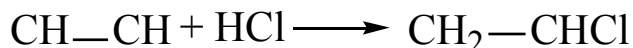
При гидрохлорировании побочно может протекать реакция полимеризации олефина, однако при невысокой температуре она маловероятна.

Главными продуктами, получаемыми путем гидрохлорирования, являются

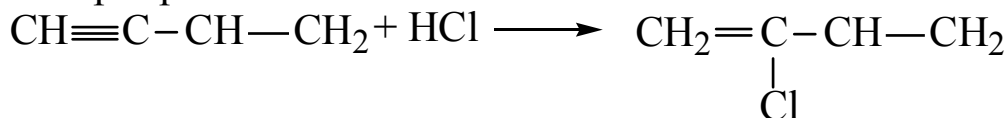
– хлористый этил



– хлористый винил



– хлоропрен



Жидкофазное гидрохлорирование винилацетилена при температуре 40 – 60 °С в присутствии однохлористой меди является главным промышленным способом получения хлоропрена.

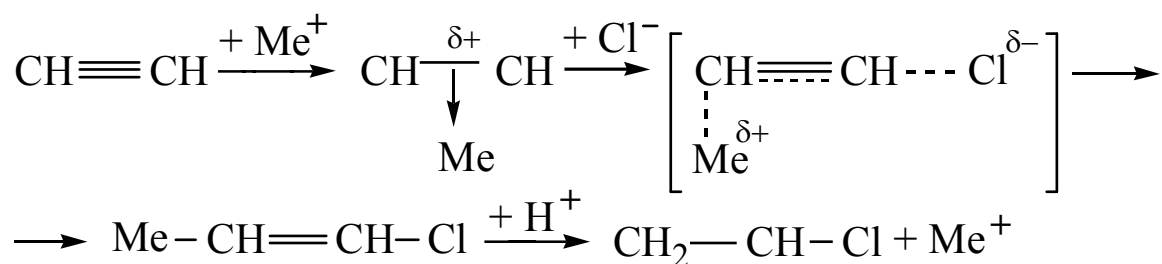
Хлористый этил широко используется в качестве алкилирующего агента, в медицине – как анестезирующее средство. Винилхлорид и хлоропрен являются важнейшими мономерами: первый используется для получения крупнотоннажного поливинилхлорида, второй – для получения синтетического полихлоропренового каучука.

Гидрохлорирование ацетилена является экзотермическим процессом ($\Delta H_{298}^\circ = -112,4$ кДж/моль). По своей экзотермичности эта реакция почти вдвое превосходит реакцию гидрохлорирования олефинов. Присоединение хлористого водорода к ацетилену может протекать последовательно до образования 1, 1-дихлорэтана



Поскольку вторая реакция нежелательна, процесс ведут в присутствии селективных катализаторов, ускоряющих только первую реакцию присоединения. Такими катализаторами явля-

ются соли двухвалентной ртути и одновалентной меди. Каталитическое действие солей на реакцию гидрохлорирования объясняется образованием координационных комплексов, в которых ацетилен активируется и легко взаимодействует с хлоранионами. Промежуточно получается переходное состояние с металл-углеродной связью или металлорганическое соединение, быстро разлагаемое кислотой. Механизм реакции следующий:



Винилхлорид (хлористый винил) представляет собой газ; температура кипения $-13,8^\circ\text{C}$. Плохо растворим в воде, смешивается с органическими растворителями. Применяется для получения поливинилхлорида и сополимеров винилхлорида, например с винилацетатом, метилакрилатом и др. Мировое производство винилхлорида составляет около 20 млн. т/год.

Производство хлористого винила из ацетилена

Гидрохлорирование ацетилена является одним из основных способов получения винилхлорида (ВХ). Как уже было сказано, ацетилен является очень перспективным сырьем для промышленности основного органического синтеза, поэтому использование его для получения ВХ вполне оправдано.

Промышленный синтез хлористого винила из ацетилена и хлористого водорода – газофазный гетерогенно-каталитический процесс. Катализатор готовят пропитыванием активированного угля водным раствором сулемы HgCl_2 с последующей осушкой. В полученном катализаторе содержание хлорида ртути около 10 % (масс.) от количества угля. Ввиду сильной токсичности сулемы и взрывоопасности ацетилена предъявляются жесткие требования в отношении техники безопасности. Хлористый водород, подаваемый на реакцию, тщательно очищают от хлора во избежание взрыва при его взаимодействии с ацетиленом.

Вследствие высокой экзотермичности процесс проводят в трубчатых аппаратах. По трубкам, заполненным твердым катализатором, движется смесь ацетилен и хлористого водорода, а в межтрубном пространстве циркулирует охлаждающий агент. Чтобы не происходило образования ацетальдегида и коррозии аппаратуры, ацетилен предварительно подвергают осушке. Для удаления влаги из катализатора перед гидрохлорированием через него пропускают хлористый водород. Образующаяся соляная кислота стекает, не вымывая сулему из угля.

Хлористый водород подают в избытке по отношению к ацетилену (5 – 10 % об.), что увеличивает степень превращения ацетилен. Оптимальная температура процесса 160 – 180 °С, при этом реакция идет достаточно быстро, и в то же время не происходит чрезмерного уноса сулемы. При постепенной потере ее из-за уноса с отходящими газами снижается активность катализатора, тогда температуру повышают до 200 – 220 °С.

На рис. 2.4 приведена технологическая схема производства винилхлорида.

Концентрированный ацетилен (97 – 99 %), очищенный от вредных примесей, компрессором 2 нагнетается в систему под давлением 0,15 МПа и охлаждается до 3 – 5 °С в рассольном холодильнике 4. После отделения в сепараторе 5 от сконденсировавшейся влаги ацетилен поступает на окончательную осушку в аппарат 6, заполненный твердой щелочью. Осушенный ацетилен смешивается с сухим хлористым водородом в смесителе 7, отсюда газовая смесь поступает в контактный аппарат 8, предварительно нагретый до 110 – 120 °С горячим маслом, циркулирующим в межтрубном пространстве аппарата.

В контактном аппарате 8, кроме основной реакции гидрохлорирования, протекают побочные, в частности, образование несимметричного дихлорэтана, небольших количеств ацетальдегида из-за наличия следов влаги. Конверсия ацетилен в этом процессе 97 – 98 %. Состав реакционных газов, % (масс.): винилхлорид – 93, хлористый водород – 5, ацетилен – 0,5 – 1, ацетальдегид – 0,3, дихлорэтан – 0,3.

Реакционные газы для удаления из них остатков хлористого водорода проходят последовательно скрубберы 9 и 10.

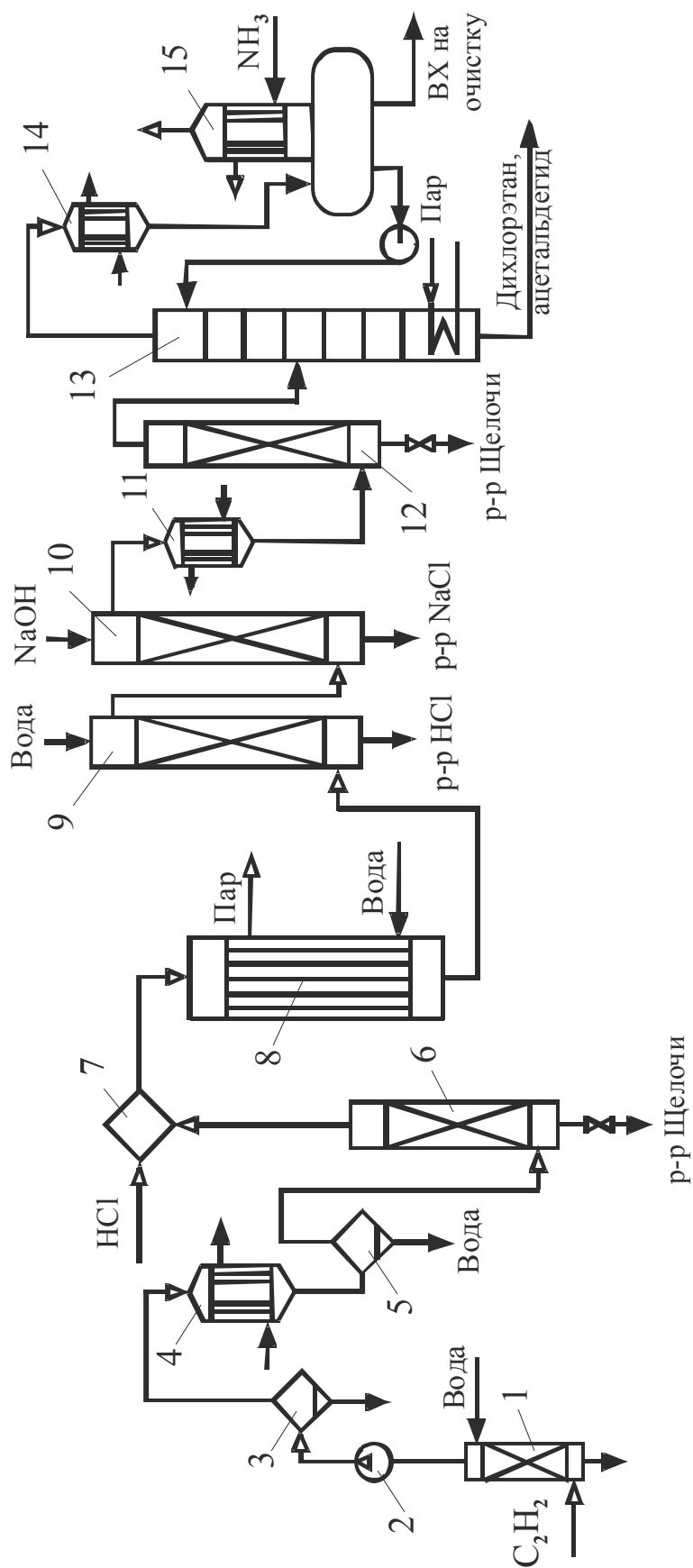


Рис. 2.4. Технологическая схема производства винилхлорида:

1 – огнепреградитель; 2 – компрессор; 3 – сепаратор-водоотделитель; 4, 11 – холодильники; 5 – сепаратор; 6, 12 – аппараты для осушки; 7 – смеситель; 8 – контактный аппарат; 9, 10 – scrubbers; 13 – дистилляционная колонна; 14 – холодильник-конденсатор; 15 – аппарат-газоотделитель

После скруббера 10 контактный газ охлаждается до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ в холодильнике 11, при этом происходит вымораживание большей части влаги.

Далее газ поступает в осушитель 12, заполненный кристаллической щелочью. Здесь контактный газ полностью освобождается от остатков влаги.

Очистку винилхлорида от дихлорэтана и ацетальдегида проводят в дистиляционной колонне 13. Выходящий из верхней части колонны винилхлорид конденсируется в холодильнике 14, охлаждаемом рассолом до температуры $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Жидкий винилхлорид самотеком поступает в куб аппарата 15. Верхняя часть этого аппарата представляет собой колонну-холодильник, охлаждаемую аммиаком, при испарении которого создается температура $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Здесь из винилхлорида отгоняются растворенный ацетилен и инертные газы. Из кубовой части аппарата 15 некоторое количество жидкости поступает на орошение колонны 13, а основная часть подается на окончательную очистку от ацетилена.

2.5. Фторирование

Процессы фторирования органических соединений в промышленности органического синтеза применяются в достаточно больших масштабах для производства таких продуктов, как фторбензол, фреоны, фторолефины и др., при этом мировое производство только одних фреонов (хладонов) составляет около миллиона тонн в год.

Из процессов фторирования главное промышленное значение имеют два:

- действие молекулярного фтора и некоторых фторидов металлов, находящихся в высшем валентном состоянии (CoF_3 , AgF_2 , MnF_3 и др.); при этом происходит замещение на фтор атомов водорода;

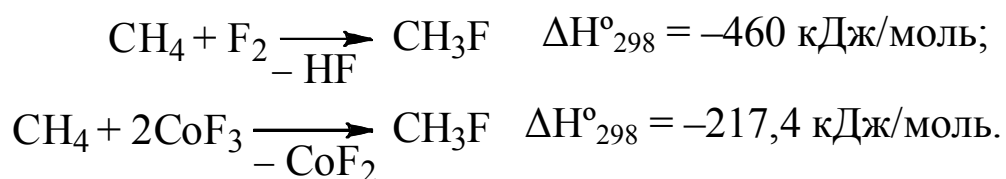
- действие фтористого водорода и его солей, в которых атомы металлов находятся в нормальном валентном состоянии (SbF_3 , AgF , HgF_2). При этом на фтор замещаются в основном атомы хлора, следовательно, промежуточной стадией получения фторорганических соединений является хлорорганический синтез.

Фторирование молекулярным фтором и высшими фторидами металлов

Прямое действие фтора на органические вещества приводит к бурной реакции, которая может привести к взрыву. В результате реакции образуются фтористый водород и продукты деструкции органической молекулы (сажа, четырехфтористый углерод и др.). Такое направление реакций обусловлено их высокой экзотермичностью, превосходящей энергию разрыва С–С-связи.

Более спокойно реакция протекает при разбавлении реакционной смеси инертными в данных условиях газами, принимающими часть выделяющегося тепла и выводящими систему из широких пределов взрываемости. В качестве газа-растворителя чаще используют азот. В некоторых случаях применяют фторуглероды и при низких температурах – четыреххлористый углерод. Положительное влияние на осуществление процесса газофазного фторирования оказывает насадка из теплопроводящего материала.

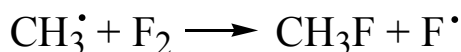
Наиболее эффективным средством управления процессом является использование фторидов металлов, находящихся в высшем валентном состоянии. Они позволяют проводить замещение водорода и присоединение фтора по ненасыщенным связям, в том числе и в ароматических соединениях. Более мягкое протекание процесса в присутствии таких фторидов обусловлено значительным снижением теплового эффекта реакции. Например,



Механизм реакций фторирования значительно отличается от хлорирования. Причина заключается в очень слабой электрофильности молекулы фтора и ее неспособности образовывать фторид-ион из-за высокой энергии, необходимой для удаления электрона от небольшого по размерам атома фтора. Вследствие этого электрофильные реакции, имеющие место при хлорировании, при фторировании не идут. Протекают только радикально-цепные процессы. Цепь легко зарождается в отсутствии иницирующих факторов, и реакция идет самопроизвольно по схеме:



Дальнейшее развитие цепи проходит обычным порядком



Другое различие реакций фторирования и хлорирования состоит в том, что фтор обладает чрезвычайно высокой активностью, в связи с чем фторирование характеризуется низкой избирательностью. Если при хлорировании непредельных углеводородов подбором условий можно вести процесс по пути либо замещения, либо присоединения, то при фторировании оба процесса протекают одновременно. В результате образуется весьма сложная смесь разнообразных фторпроизводных. С учетом этих обстоятельств фторпроизводные получают другим методом – замещением атомов хлора на фтор, а при помощи фтора и высших фторидов металлов в промышленности синтезируют главным образом перфторзамещенные углеводороды (фторуглероды).

Из фторуглеродов главное техническое значение имеют продукты исчерпывающего фторирования некоторых нефтяных фракций. Они используются в качестве смазочных масел и гидравлических жидкостей.

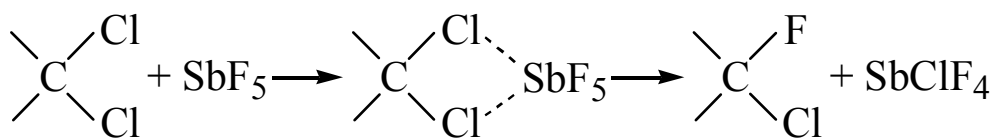
Отличительной особенностью смазочных масел и гидравлических жидкостей на основе фторуглеродов является их очень высокая термическая устойчивость, обусловленная отсутствием атомов водорода, большой прочностью связей С–F и экранированием углерод-углеродного скелета небольшими по размеру атомами фтора. Кроме того, фторуглероды характеризуются устойчивостью к таким сильным реагентам, как хромовая и азотная кислоты, нитрующая смесь, щелочи, хлор и др. Термическое разложение (деструкция) фторуглеродов начинается только при температуре выше 350 °С, и они могут длительное время работать при 250 – 300 °С в агрессивных средах. Недостатком фторуглеродных смазочных масел является высокая зависимость их вязкости от температуры застывания. Использование различных добавок позволяет решить эти проблемы.

Фторирование фтористым водородом

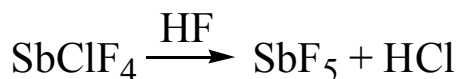
Замещение фтором галогенов и особенно хлора действием фтороводорода – важнейший путь получения фторидов алифатических соединений. К замещению способны хлорпроизводные с достаточно подвижным атомом хлора. Реакционная способность хлорпроизводных углеводородов уменьшается в ряду



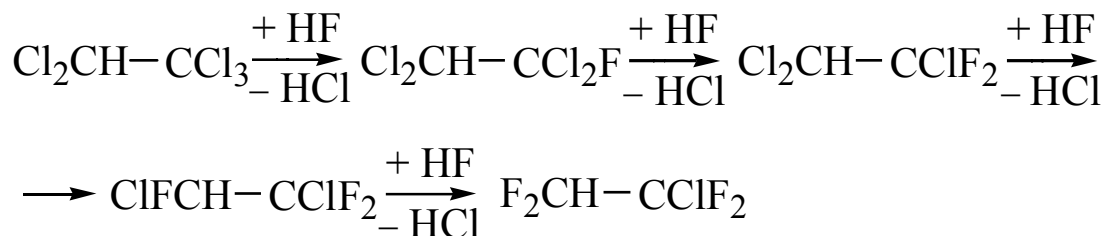
При фторировании в жидкой фазе в качестве катализаторов чаще используют галогениды сурьмы, из которых наибольшее применение находит трифторид сурьмы SbF_3 . Его активность значительно повышается при добавлении пентахлорида сурьмы или хлора за счет образования пентавалентной сурьмы. Объясняется это легкостью образования комплексного соединения с сурьмой и ослаблением связи $\text{C}-\text{Cl}$



Благодаря ослаблению связей $\text{C}-\text{Cl}$ и $\text{Sb}-\text{F}$ происходит замещение атомов хлора на фтор. Образующиеся смешанные соединения сурьмы под действием фтороводорода переводятся в исходное состояние



Изучение процесса показало, что замещение атомов хлора, например, в пентахлорэтаноле, протекает в следующей последовательности:



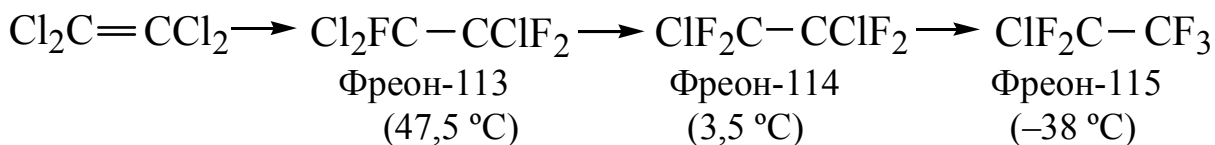
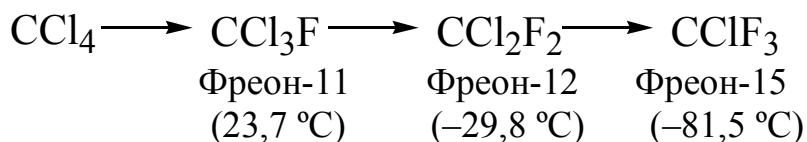
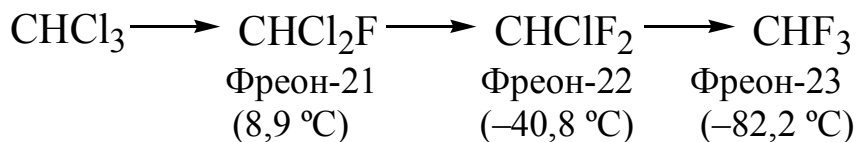
Из низкомолекулярных фторпроизводных углеводородов, получаемых по реакции с фтористым водородом, наибольшее

значение имеют фторпроизводные этилена и пропилена, используемые в качестве мономеров для синтеза ВМС.

Фреоны (хладоны) – фторхлорпроизводные метана и этана, применяются в качестве хладагентов в холодильных установках различного назначения, пропеллентов для аэрозольных упаковок, вспенивающих средств для получения пенопластов, в качестве сырья для получения фторсодержащих мономеров и др.

При обозначении фреонов исходят из трехзначного числа. Первая цифра обозначает число атомов углерода минус единица, вторая – число атомов водорода плюс единица, третья – число атомов фтора. Если первая цифра ноль, то ее опускают. Так, в молекуле фреона-12 имеется два атома фтора и один атом углерода, а атомы водорода отсутствуют, поэтому его формула CCl_2F_2 . Фреон-113 является производным этана $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$.

Фреоны в промышленности получают замещением атомов хлора на фтор в хлороформе, четыреххлористом углероде, тетра-, пента- и гексахлорэтано, метилхлороформе. Ниже приведены схемы реакций получения некоторых фреонов, их названия и температуры кипения (конденсации) при атмосферном давлении.



Технология фторирования

В промышленности используется несколько способов введения атома фтора в органическую молекулу:

- свободным фтором;
- фторидом металла;
- электрохимически;

– фтороводородом.

Фторирование свободным фтором проводят в реакторе с медной стружкой, покрытой слоем серебра. В реактор подают разбавленные азотом фтор и пары углеводорода. Роль меди заключается в аккумуляции выделяющегося тепла, так как она обладает высокой теплопроводностью. Считается, что серебро под действием фтора переходит в AgF_2 , который сравнительно легко фторирует углеводород. Фтор также непосредственно реагирует с углеводородом, в результате выход продукта в этом процессе достигает 80 %.

Металлофторидное фторирование основано на взаимодействии высших фторидов металлов с углеводородами с выделением относительно небольшого количества тепла. При этом происходит как замещение атома водорода фтором, так и его присоединение по непредельным связям олефинов и ароматических углеводородов. Этот метод обычно применяют для синтеза перфторуглеродов, выход которых достигает 90 %.

Электрохимическое фторирование позволяет получить фторпроизводные углеводородов в одну стадию, однако его недостатком является значительное образование побочных продуктов деструкции. Сущность метода состоит в электролизе безводного фтороводорода в органических веществах (с добавлением фторидов металлов для повышения электропроводности). Выделяющийся на аноде фтор реагирует с органическим соединением. Благодаря проведению реакции в жидкой фазе при перемешивании обеспечиваются благоприятные условия для тепло- и массообмена.

Процесс фторирования фтористым водородом получил наибольшее распространение в промышленности. Состав продуктов реакции зависит от соотношения исходных компонентов и температуры. В то же время выбор температуры определяется реакционной способностью исходного хлорпроизводного и колеблется в интервале от 100 до 150 °С.

В качестве примера рассмотрим технологию процесса получения фреона-12, схема которого приведена на рис. 2.5.

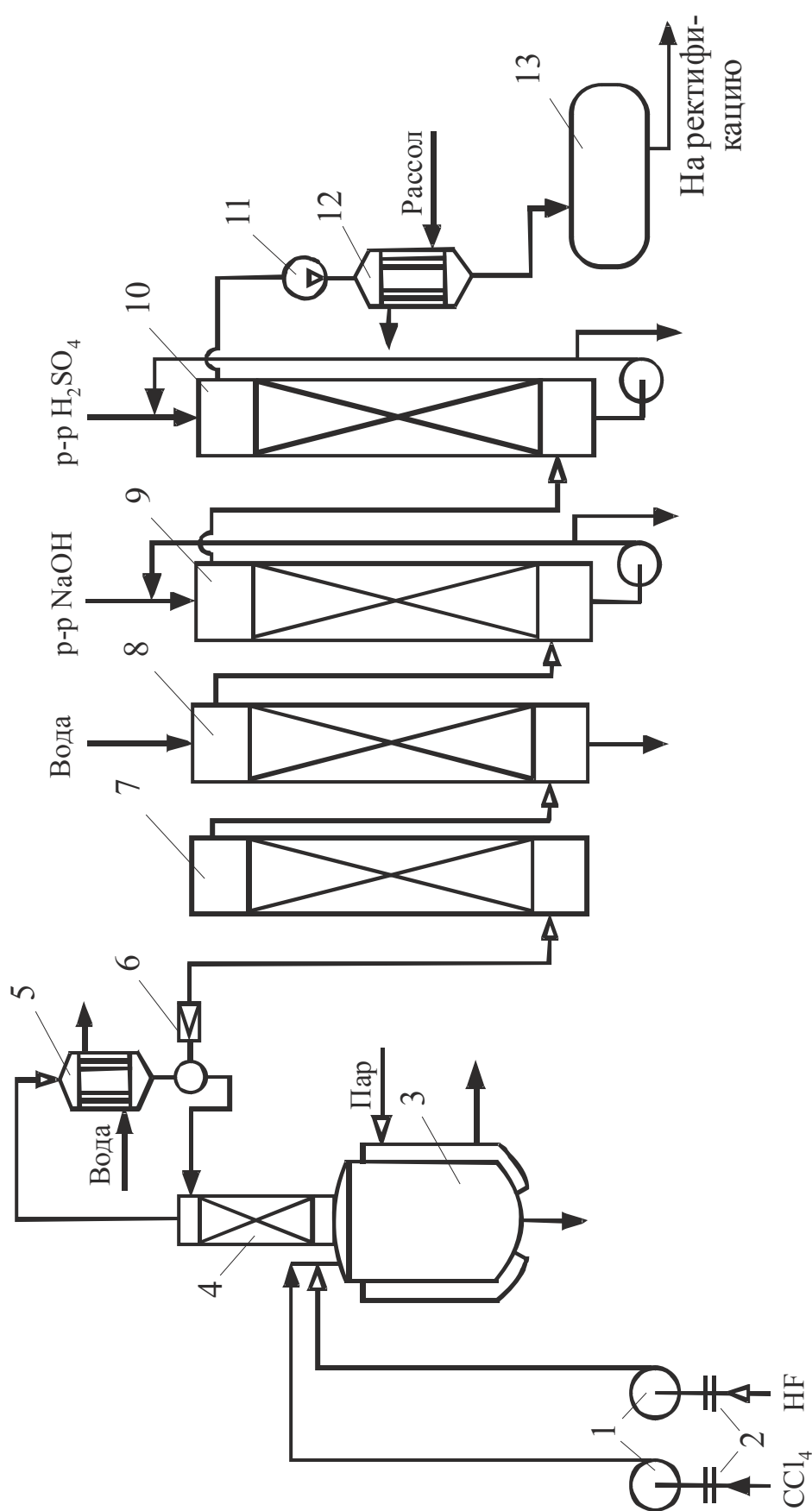


Рис. 2.5. Технологическая схема получения фреона-12:

1 – насосы; 2 – расходомеры; 3 – реактор; 4 – дефлегмирующая колонка; 5 – обратный холодильник; 6 – редукционный клапан; 7 – очистная башня; 8, 9 – скрубберы; 10 – осушительная колонна; 11 – компрессор; 12 – холодильник; 13 – сборник

В качестве исходного продукта в технологии используют четыреххлористый углерод. Фторирование ведут безводным фтористым водородом в присутствии галогенидов сурьмы при температуре 100 °С и давлении 3 МПа. В этих условиях компоненты находятся в жидком состоянии, и получаемый фреон-12 можно отгонять по мере его образования, что предотвращает образование продукта последовательного фторирования CClF_3 .

По предлагаемой технологии четыреххлористый углерод и фтористый водород подают насосами 1 через расходомеры 2 под давлением в реактор 3, где находится жидкий катализатор. Реактор представляет собой стальной корпус с антикоррозионным покрытием внутренней поверхности. Он снабжен рубашкой для обогрева, дефлегмирующей насадочной колонкой 4 и обратным холодильником 5. Образующийся хлористый водород уносит с собой пары органических веществ и фтористого водорода. В колонке 4 происходит дефлегмация паров, при этом четыреххлористый углерод и трихлормонофторметан возвращаются в реактор. Для создания флегмы часть паров дихлордифторметана конденсируют в холодильнике 5 и возвращают на орошение колонны 4.

Парогазовая смесь, выходящая из конденсатора 5, содержит, главным образом, дихлордифторметан и хлористый водород с примесью трихлормонофторметана, моноклортрифторметана и фтористого водорода. После снижения давления почти до атмосферного в редукционном клапане 6 фтористый водород отделяется в башне 7, заполненной кусками фтористого калия. Последний реагирует с фтористым водородом, образуя дифторид калия (KHF_2), который можно использовать для получения фтора методом электролиза.

Дальнейшую очистку от хлористого водорода можно осуществить по уже рассмотренному методу, получив концентрированную соляную кислоту. На схеме изображена простейшая очистка путем абсорбции избытком воды в скруббере 8 и водным раствором едкого натра в скруббере 9. Осушку очищенного газа проводят концентрированной серной кислотой, циркулирующей в колонне 10. Для разделения хлорфторпроизводных используют низкотемпературную ректификацию. Пары сжимают компрессором 11 до 1 – 2 МПа и охлаждают рассолом в холодильнике 12 до 10 – 15 °С. Образовавшийся конденсат поступает на разделитель-

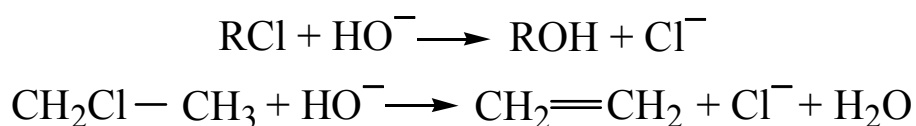
ную установку, состоящую из нескольких ректификационных колонн. Легкая фракция состоит из трифторметана, который является побочным продуктом производства. Тяжелый остаток после ректификации содержит трихлормонофторметан, возвращаемый в реактор. Целевая фракция фреона-12 выделяется в жидком виде под давлением. Для использования в качестве хладагента ее дополнительно осушают вымораживанием или обработкой твердыми сорбентами.

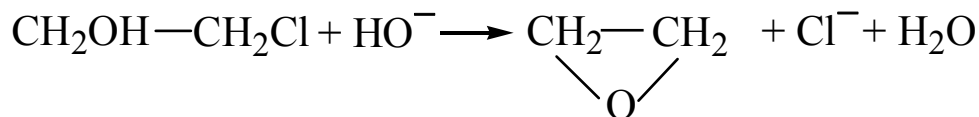
3. ПРОЦЕССЫ ГИДРОЛИЗА, ГИДРАТАЦИИ, ДЕГИДРАТАЦИИ, ЭТЕРИФИКАЦИИ И АМИДИРОВАНИЯ

Указанные процессы рассматриваются в одной отдельной главе, поскольку имеют между собой определенную общность. С помощью этих процессов в промышленных масштабах производят разнообразные весьма важные продукты органического синтеза. Так, гидролизом жиров получают мыло, глицерин, гидролизом древесины – этанол (это один из промышленных способов его получения), гидролизом хлорбензола – фенол и т. д. Гидратацией непредельных углеводородов получают спирты и альдегиды; межмолекулярной дегидратацией спиртов – простые эфиры. Этерификация – это главный способ получения сложных эфиров. Амидированием получают амиды карбоновых кислот.

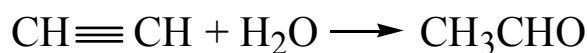
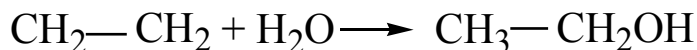
Получаемые продукты являются во многих производствах промежуточными веществами, а также исходными веществами в синтезах полимеров, используются в качестве растворителей, пластификаторов, смазочных материалов и т. д. Производство некоторых продуктов указанных процессов в развитых странах достигает сотен тысяч тонн в год.

В органическом синтезе реакциями гидролиза называют реакции замещения или двойного обмена, протекающие под действием воды или водных растворов щелочей. При этом происходит расщепление связей C–Cl, C–O, C–N и др. Процессы гидролиза рассмотрим на примере хлорпроизводных

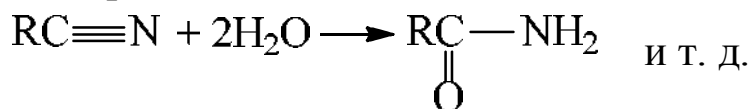




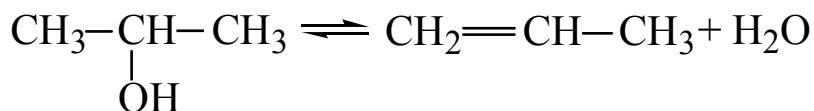
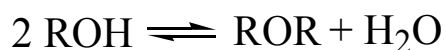
Реакции гидратации – это реакции присоединения воды по ненасыщенным С–С связям углеводородов



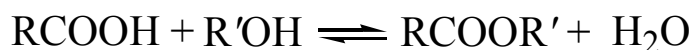
по тройной связи нитрилов



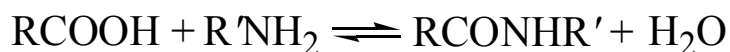
Многие реакции гидратации обратимы. Процесс отщепления молекулы воды от органического соединения называют дегидратацией. При этом различают процессы внутри- и межмолекулярной дегидратации



К рассмотренным реакциям близки процессы этерификации и амидирования, протекающие также с отщеплением воды. Обратное направление реакции этерификации представляет собой гидролиз сложных эфиров



Обратное направление реакции амидирования – гидролиз амидов карбоновых кислот

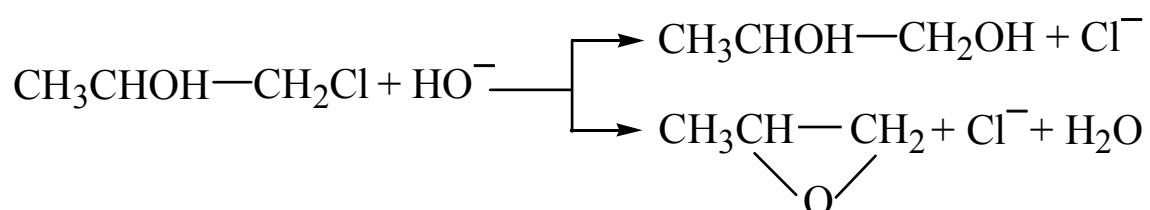


3.1. Гидролиз и щелочное дегидрохлорирование хлорпроизводных углеводов

Именно хлорпроизводные углеводов часто используют как промежуточные продукты для дальнейшего превращения путем гидролиза и щелочного дегидрохлорирования. Объясняется это доступностью реакций хлорирования и высокой подвижно-

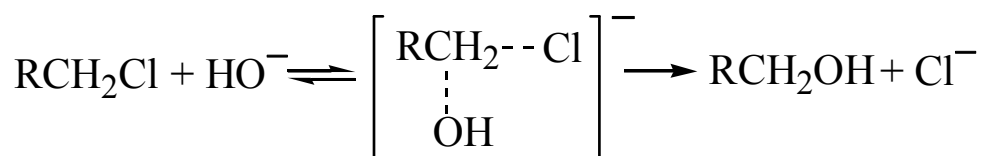
стью атома хлора под действием гидролизующих агентов. Из хлорпроизводных в промышленности получают спирты, фенолы, олефины, α -оксиды.

Поскольку гидролиз водой идет очень медленно и обратимо, то обычно в качестве гидролизующих агентов используют растворы NaOH, Ca(OH)₂ или Na₂CO₃. В этом случае реакция становится необратимой, происходит замещение атомов хлора на гидроксил или отщепление хлористого водорода. При действии щелочей на хлоргидрины также возможно замещение и отщепление с образованием гликолей и α -оксидов

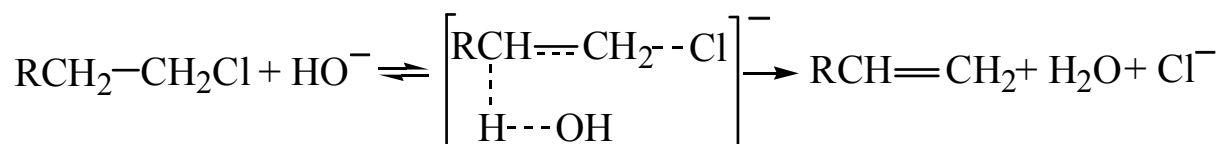


Механизм реакций

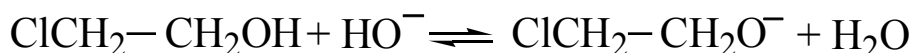
Гидролиз хлорпроизводных протекает по механизму нуклеофильного замещения. Лимитирующей стадией является атака гидролизующим агентом атома углерода, связанного с атомом хлора. Новая связь С–О образуется по мере разрыва прежней связи С–Cl



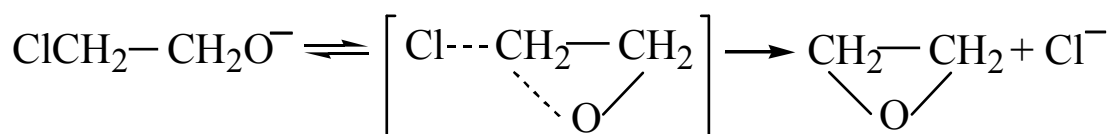
Щелочное дегидрохлорирование протекает по механизму электрофильного отщепления. Атака гидроксильного иона гидролизующего реагента направлена на атом водорода, находящийся при β -углеродном атоме:



При гидролизе хлоргидринов сначала быстро устанавливается кислотно-основное равновесие



Затем образовавшийся алкоксианион претерпевает внутримолекулярное замыкание цикла с синхронным ослаблением связи C–Cl и образованием новой связи C–O



Технология щелочного дегидрохлорирования

Дегидрохлорирование проводят водными растворами щелочей (чаще более дешевой $\text{Ca}(\text{OH})_2$) с непрерывной отгонкой целевого продукта из реакционной массы. Процесс всегда ведут при атмосферном давлении и температуре, обеспечивающей кипение смеси и отгонку продукта. Наиболее легко отщепляется HCl от хлоргидринов, труднее – от полихлоридов этана.

Щелочное дегидрохлорирование обычно проводят в стальных непрерывнодействующих реакционных аппаратах типа тарельчатых колонн (рис. 3.1).

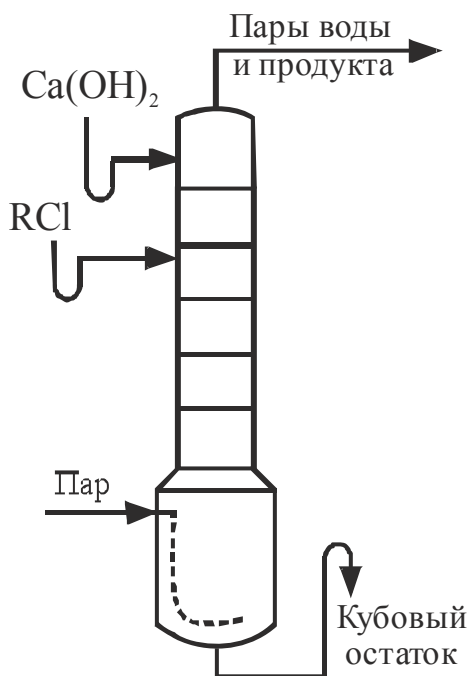


Рис. 3.1. Реактор щелочного дегидрохлорирования

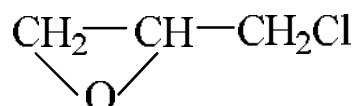
Горячий водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ подается сверху и, стекая по тарелкам колонны вниз, реагирует с хлорпроизводным; реакция

завершается в кубе колонны. В куб колонны подают острый пар, за счет чего жидкость в аппарате находится в состоянии кипения и более летучий целевой продукт отгоняется. Таким образом, химическая реакция совмещается с первичным разделением компонентов реакционной массы.

Раствор щелочи всегда подается на одну из верхних тарелок, а место ввода галогенпроизводного определяется его летучестью и скоростью реакции. Время пребывания галогенпроизводного на тарелках должно быть таким, чтобы в куб колонны попадали только следы исходного вещества.

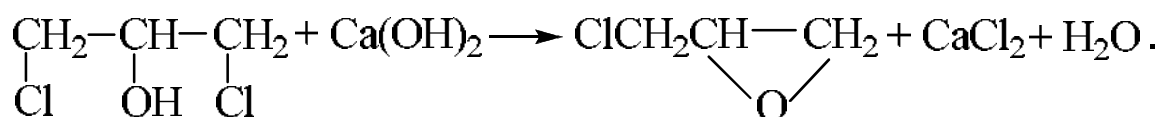
Рассмотрим в качестве примера схему производства эпихлоргидрина.

Эпихлоргидрин



– жидкость с температурой кипения 161,1 °С, плавления –57 °С, плотность 1181 кг/м³, растворимость в воде 6,55 %, растворим в органических растворителях. Применяется в производстве эпоксидных смол, глицерина; вулканизирующий агент для некоторых каучуков, растворитель эфиров целлюлозы. Мировое производство составляет около 500 000 т/год.

В качестве исходного продукта для синтеза эпихлоргидрина (ЭХГ) используют дихлоргидрин глицерина



На рис. 3.2 представлена технологическая схема производства ЭХГ из дихлоргидрина глицерина (ДХГГ). ДХГГ, как правило, получают на том же производстве, и его синтез является первой стадией технологической схемы, которую мы опускаем.

Водный раствор ДХГГ и известковое молоко подают на верхнюю тарелку колонны дегидрохлоратора 2. В ходе процесса из колонны отгоняется смесь паров ЭХГ и воды, которая конденсируется в холодильнике 3 и расслаивается в сепараторе 4. Нижний слой – ЭХГ – сливают в сборник 5.

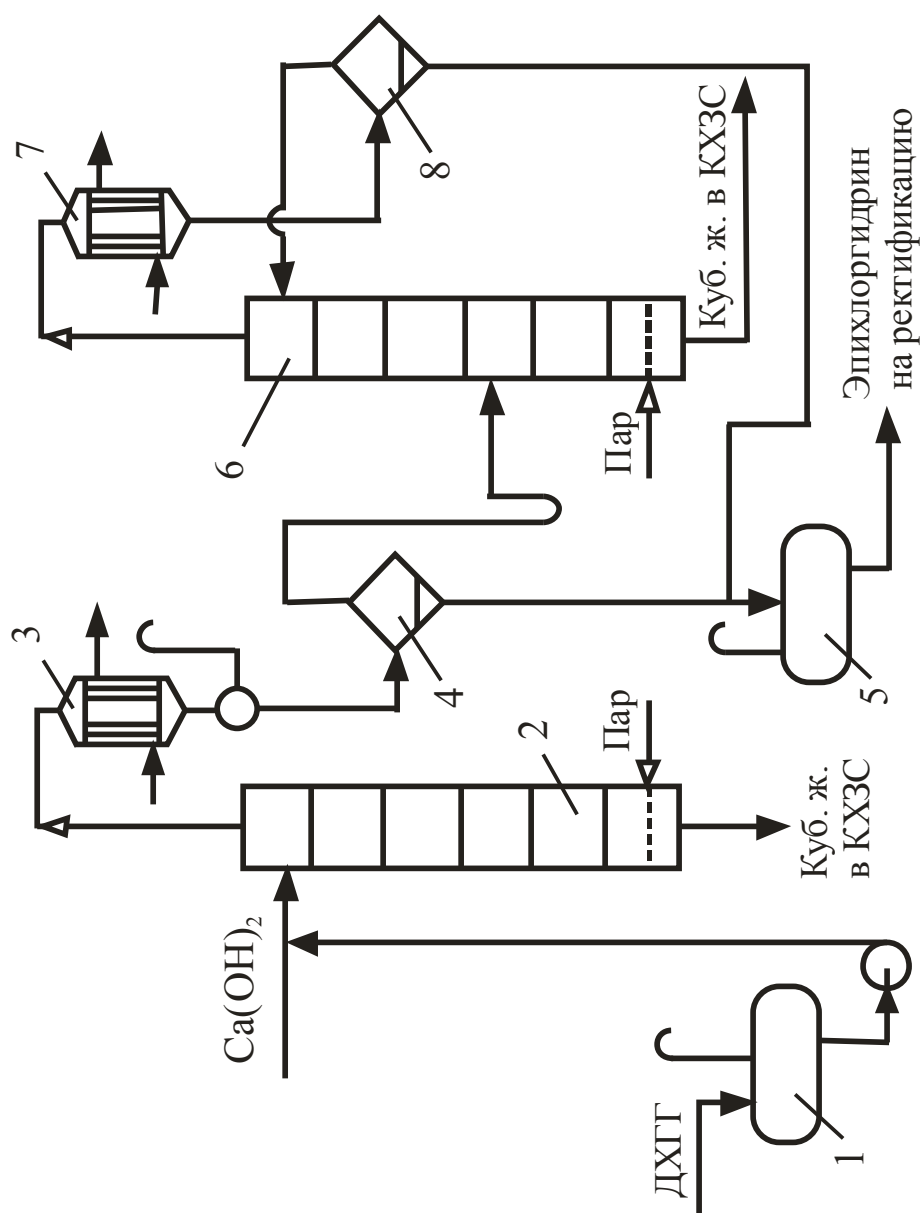


Рис. 3.2. Технологическая схема производства эпихлоргидрина:
 1 – сборник ДХГГ; 2 – реакционная колонна; 3, 7 – холодильники; 4, 8 – сепараторы;
 5 – сборник эпихлоргидрина; 6 – отпарная колонна

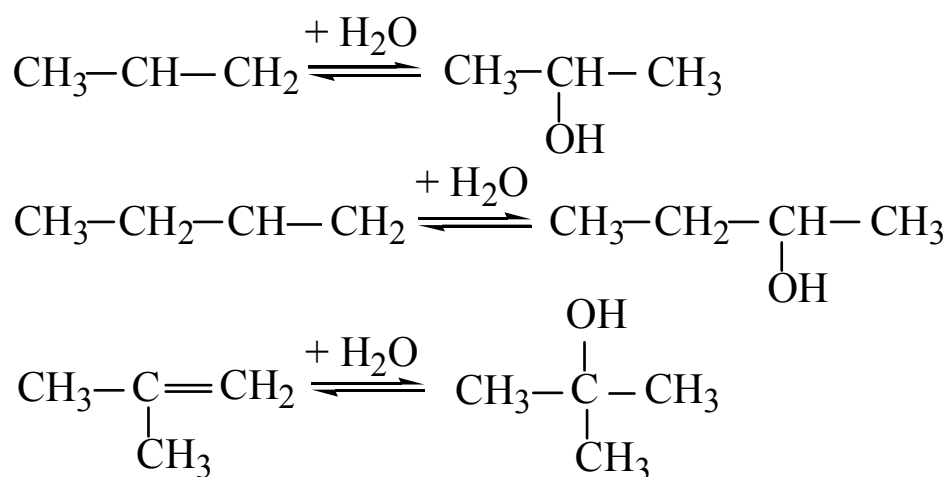
Верхний слой представляет собой насыщенный водный раствор ЭХГ (6,55 %). Во избежание потерь целевого продукта этот раствор подают в отпарную колонну 6, где при помощи острого пара ЭХГ отгоняют с частью воды. В сепараторе 8 отстаивается дополнительное количество эпихлоргидрина, который подается в сборник 5, а верхний водный слой возвращают в колонну 6. Накапливающийся в сборнике 5 ЭХГ направляют на ректификацию.

Жидкость, выходящая из куба колонны, содержит хлористый кальций и непрореагировавший гидроксид кальция, который берут в избытке около 10 %.

3.2. Процессы гидратации и дегидратации

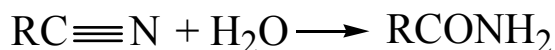
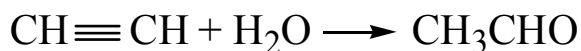
Процессы гидратации и дегидратации применяют в промышленности в широких масштабах для получения различных органических веществ, в том числе спиртов и некоторых непредельных соединений – исходных продуктов для синтеза высокомолекулярных соединений.

Присоединение воды к олефинам подчиняется правилу Марковникова, в результате при гидратации пропилена образуется изопропиловый спирт, из *n*-бутилена – *втор*-бутиловый спирт, из изобутилена – *трет*-бутиловый

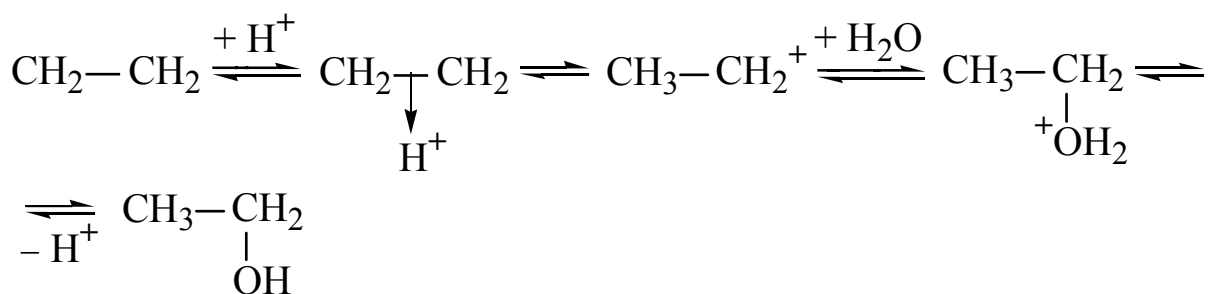


Все превращения по двойным связям обратимы, причем отщепление воды от гидроксилсодержащих соединений может происходить как внутри-, так и межмолекулярно.

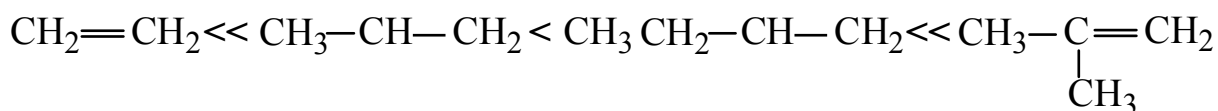
Гидратацией по тройным связям ацетиленовых углеводородов и нитрилов получают карбонильные соединения и амиды карбоновых кислот



Рассматриваемые реакции принадлежат к числу кислотно-каталитических процессов, протекающих по механизму электрофильного присоединения. Катализаторами являются протонные кислоты (фосфорная, серная), сульфокатионит и некоторые другие. Роль катализатора при гидратации состоит в протонировании олефина с промежуточным образованием π - и σ -комплексов. Дегидратация идет по тем же стадиям в противоположном направлении

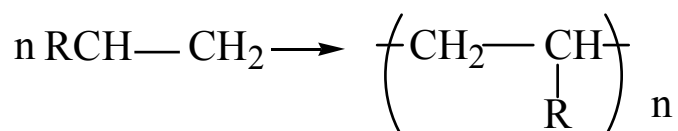


Реакционная способность олефинов в реакциях гидратации неодинакова и изменяется в ряду



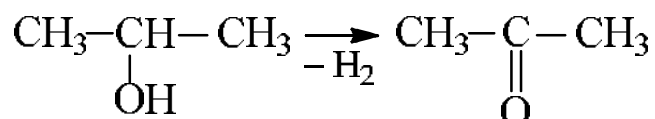
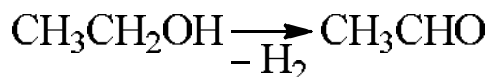
Для разных условий и катализаторов соотношение реакционных способностей указанных веществ меняется. При использовании 80 % серной кислоты оно выглядит следующим образом: 1 : 500 : 1000 : 16 000. Для менее сильных кислот разница увеличивается. Это очень существенно для выбора условий гидратации, в частности, температуры и давления.

При гидратации олефинов наряду с основной протекают реакции олигомеризации олефина и образования простого эфира



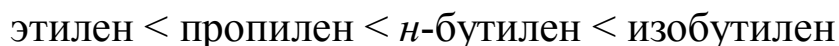


Принципиально среди побочных продуктов могут встречаться альдегиды и кетоны, образующиеся при дегидрировании спиртов:



Однако при использовании в качестве катализаторов протонных кислот эти реакции маловероятны.

Кинетические исследования показали, что селективность процесса растет при наличии избытка воды по отношению к олефину и образующемуся спирту. Спирт более реакционноспособен, чем вода, поэтому реакцию нужно вести так, чтобы сохранялся большой избыток воды (примерно 15 : 1). Выход олигомеров зависит от способности олефинов к полимеризации, которая изменяется в ряду



Образование олигомеров можно снизить не только изменением соотношения воды и олефина, но и уменьшением температуры процесса, так как олигомеризация имеет более высокую энергию активации по сравнению с гидратацией.

Как уже было сказано, гидратация – дегидратация олефинов – это равновесные процессы. При приближении к равновесию скорость реакции и селективность падают, что делает невыгодным проведение реакции до конверсии, близкой к равновесному значению. Для каждого олефина и катализатора имеется некоторый оптимум соотношения реагентов, степени превращения и температуры.

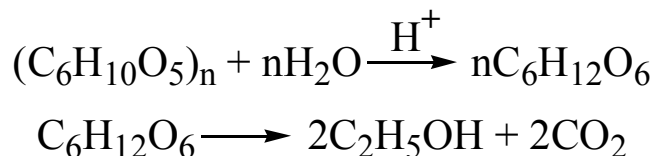
Характеристики получаемых продуктов

Наиболее ценными продуктами, получаемыми реакциями гидратации, являются следующие.

Этиловый спирт (этанол, метилкарбинол) – бесцветная жидкость с температурой кипения 78,39 °С; с воздухом образует взрывоопасные смеси в концентрациях от 3 до 20 %. С водой образует азеотропную смесь, содержащую 95,6 % спирта и кипящую при температуре 78,1 °С. Этанол принадлежит к числу наиболее крупнотоннажных продуктов органического синтеза. Он является хорошим растворителем; в больших количествах применяется в пищевой промышленности и медицине; служит горючим в жидкостных ракетных двигателях, компонентом антифризов и т. д. В химической промышленности этанол применяют в качестве реагента в производстве ацетальдегида, диэтилового эфира, этилацетата, уксусной кислоты и т. д. Мировое производство этанола гидратацией этилена составляет около 3 млн. т/год.

Вторым способом этиловый спирт получают из растительного пищевого сырья при сбраживании крахмала некоторых зерновых культур и картофеля под действием ферментов, вырабатываемых дрожжевыми грибами. Способ, безусловно, связан с большими расходами пищевого сырья. Кроме того, потребности в этаноле в данное время таковы, что существующие мощности по производству спирта из растительного сырья не в состоянии их обеспечить. В то же время следует отметить, что растительное сырье, в том числе и пищевое, – источник возобновляемый и будет существовать до тех пор, пока существует жизнь на Земле, в отличие от нефти и газа.

Третий способ основан на гидролизе древесины. Древесина содержит до 50 % целлюлозы, и при гидролизе водой в присутствии серной кислоты расщепляется до глюкозы, которую в свою очередь подвергают спиртовому брожению:



Изопропиловый спирт (2-пропанол) – бесцветная жидкость с температурой кипения 82,5 °С; с воздухом образует взрывоопасную смесь в пределах концентраций 2 – 12 %. С водой образует азеотропную смесь, содержащую 88 % спирта и кипящую

при температуре 80,3 °С. Изопропиловый спирт, как и этиловый, нашел применение в качестве растворителя, используется в производстве сложных эфиров, ацетона. Получают изопропиловый спирт только гидратацией пропилена.

втор-Бутиловый спирт (2-бутанол, метилэтилкарбинол) – бесцветная жидкость с температурой кипения 99,5 °С; ограничено смешивается с водой, образует с ней азеотропную смесь, содержащую 68 % спирта. Применяется как растворитель, а также для получения сложных эфиров и метилэтилкетона.

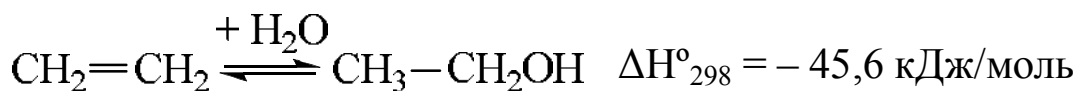
трет-Бутиловый спирт (триметилкарбинол, 2-метил-2-пропанол) – бесцветная жидкость с температурой кипения 82,8 °С; с водой смешивается в любых соотношениях, образует с ней азеотропную смесь, содержащую 78 % спирта. Применение аналогично предыдущим спиртам, но более ограничено. Получают *трет*-бутиловый спирт гидратацией изобутилена.

3.2.1. Гидратация олефинов

Из всего возможного рассмотрим только производство этанола прямой гидратацией этилена. Под прямой гидратацией (в отличие от сернокислотной гидратации с промежуточным образованием алкилсульфатов) подразумевается взаимодействие этилена с водой при действии катализатора.

Присоединение воды по двойной связи этилена может протекать в жидкой и паровой фазе. В промышленном масштабе используется, главным образом, газофазный способ.

Гидратация этилена представляет собой гетерогенно-каталитическую обратимую экзотермическую реакцию



По другим данным $\Delta H^\circ_{298} = -41,87 \text{ кДж/моль}$.

Наиболее распространенным катализатором этого процесса является фосфорная кислота на твердом носителе. Оптимальные условия процесса: температура 260 – 300 °С, давление 7 – 8 МПа, объемная скорость парогазовой смеси 1800 – 2500 ч⁻¹.

Содержание в воде инертных примесей отрицательно влияет как на скорость реакции, так и на равновесную степень превра-

щения. Поэтому исходный этилен должен быть достаточно концентрированным (97 – 99 %). Равновесная степень конверсии 8 – 10 %. Для повышения селективности процесса на практике конверсию этилена поддерживают на уровне 4,5 – 5 %. Непрореагировавший этилен рециркулируют. Во избежание накопления в рециркулирующем газе инертных примесей часть газа отдувают.

Реакцию гидратации проводят в аппарате непрерывного действия, представляющего собой полую стальную колонну диаметром около 1,5 м и высотой около 15 м. Во избежание коррозии внутреннюю поверхность выкладывают листами 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.

В процессе гидратации происходит постепенный унос фосфорной кислоты с поверхности носителя и через 400 – 500 ч катализатор теряет активность. Поэтому в процессе синтеза проводят подпитку катализатора фосфорной кислотой. Более целесообразно через указанный промежуток времени отработанный катализатор заменять свежим. Свежий катализатор готовят пропиткой носителя 60 – 65 %-ной фосфорной кислотой с последующей сушкой при температуре 100 °С.

На рис. 3.3 представлена технологическая схема производства этанола. Свежий и рециркулирующий этилен сжимают до 8 МПа в компрессорах 1, 2 с рециркулирующим водным конденсатом и нагревают смесь в теплообменнике 3 горячими реакционными газами. Затем смесь дополнительно нагревают до 280 – 300 °С в трубчатой печи 4 и подают в реактор 5. Реакционные газы содержат пары фосфорной кислоты, поэтому их нейтрализуют, впрыскивая водный раствор NaOH. Образующиеся фосфаты отделяют в солеотделителе 6. Тепло газов утилизируют в теплообменнике 3 и после дополнительного охлаждения в водяном холодильнике 7 разделяют жидкую и газовую фазы в сепараторе высокого давления 8. Газы, выходящие из сепаратора 8, – это главным образом этилен с примесями, содержат некоторое количество паров спирта. Их улавливают водой в абсорбере 9. Освобожденный от спирта газ рециркулируют с помощью

компрессора 2; часть его сбрасывают в линию топливного газа, чтобы избежать чрезмерного накопления инертных примесей.

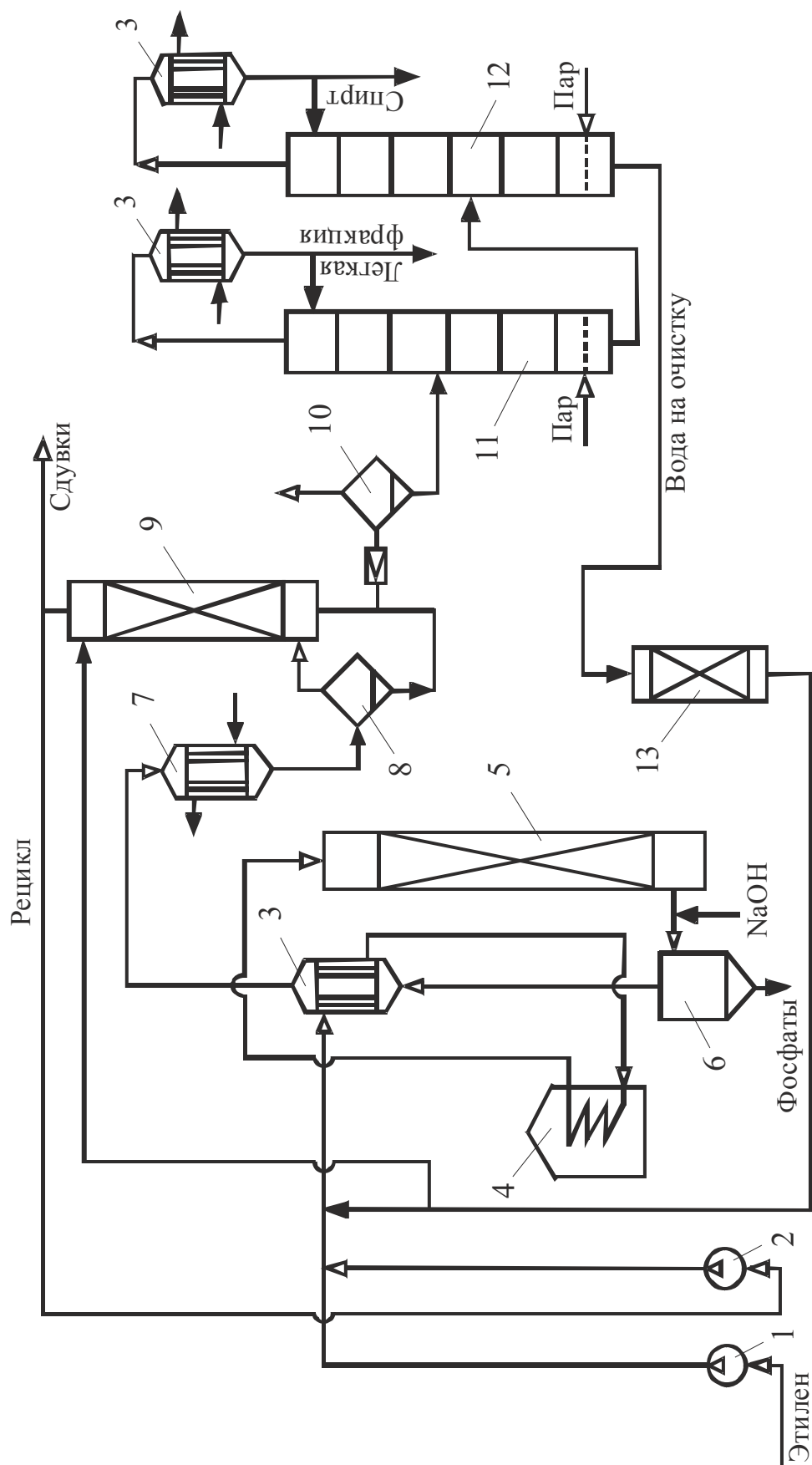


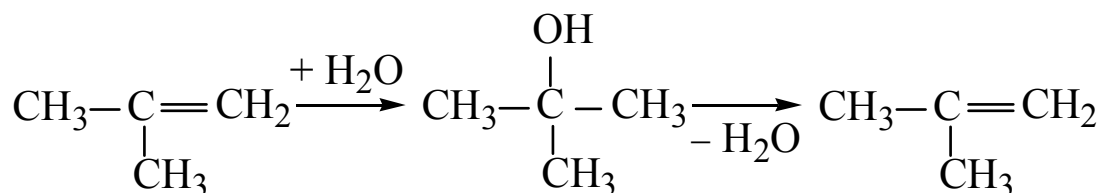
Рис. 3.3. Технологическая схема производства этанола:

1, 2 – компрессоры; 3 – теплообменник; 4 – трубчатая печь; 5 – реактор; 6 – сепаратор-солеотделитель; 7 – холодильник; 8, 10 – сепараторы; 9 – абсорбер; 11, 12 – ректификационные колонны; 13 – система очистки воды

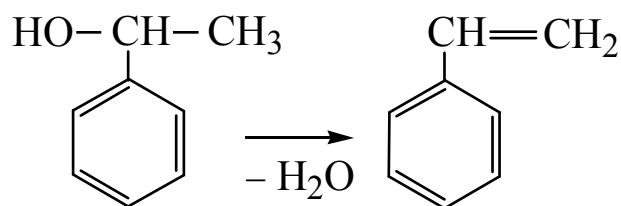
Водный конденсат после сепаратора 8 и жидкость из абсорбера 9 редуцируют и в сепараторе низкого давления 10 отделяют от растворенных газов, которые используют как топливо. Из сепаратора 10 вытекает 15 %-ный раствор этанола, содержащий диэтиловый эфир, ацетальдегид и олигомеры этилена. Этот раствор подвергают ректификации в колоннах 11 и 12. В первой колонне отгоняют наиболее летучие компоненты: диэтиловый эфир ($t_{\text{кип}} 34,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) и ацетальдегид ($t_{\text{кип}} 20,8\text{ }^{\circ}\text{C}$), а во второй – этиловый спирт в виде азеотропной смеси с водой. В кубе колонны 12 остается вода, которую очищают на ионообменной установке 13 от солей и возвращают на смешение с этиленом.

3.2.2. Дегидратация спиртов

Процесс образования низших олефинов путем дегидратации соответствующих спиртов промышленного значения не имеет. Исключение составляет случай, когда обработкой C_4 -фракции нефти водой в присутствии сульфокатионита получается *трет*-бутиловый спирт, который после его выделения подвергают дегидратации с образованием изобутилена. При этом последовательно протекают следующие реакции:

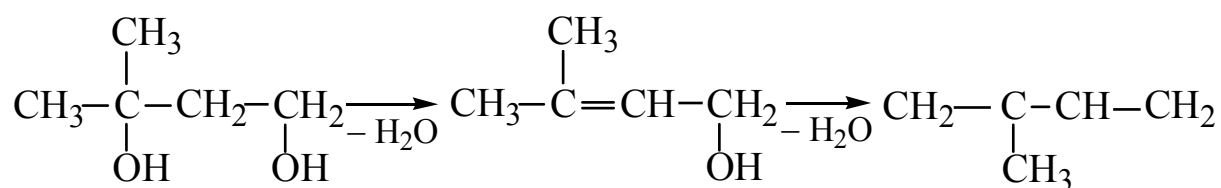


Большее значение процесс дегидратации имеет в качестве одной из стадий какого-либо производства. Так, в одном из способов стирол (винилбензол) получают дегидратацией метилфенилкарбинола



Это так называемый Халкон-процесс, в котором кроме стирола в качестве товарного продукта получают оксид пропилена.

Известный метод синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида также связан с заключительной последовательной дегидратацией диола и ненасыщенного спирта



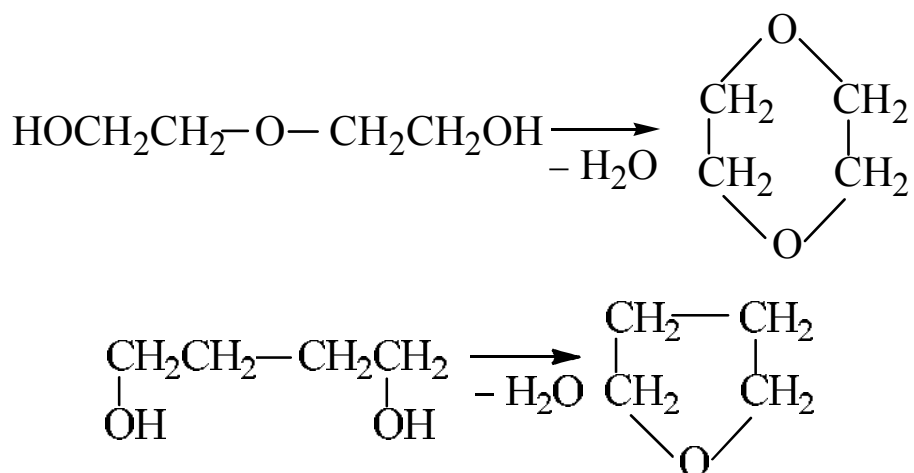
Межмолекулярной дегидратацией этанола в больших количествах получают диэтиловый эфир при 250 °С на гетерогенном катализаторе



Из других симметричных простых эфиров, получаемых межмолекулярной дегидратацией спиртов, интерес представляет β, β'-дихлордиэтиловый эфир (хлорекс), поскольку является ценным растворителем, а также промежуточным продуктом в различных синтезах благодаря подвижным атомам хлора. Хлорекс получают дегидратацией безводного этиленхлоргидрина на кислотном катализаторе



Некоторые двухатомные спирты при дегидратации в присутствии кислотного катализатора способны к замыканию цепи с образованием стабильных пяти- и шестичленных циклов. Этим путем из диэтиленгликоля получают диоксан, из бутандиола – тетрагидрофуран



и другие кислородсодержащие циклические продукты, являющиеся хорошими растворителями.

Технология процессов дегидратации

Процессы дегидратации можно осуществлять в жидкой и газовой фазе. Жидкофазная дегидратация используется в тех случаях, когда продукт или исходные реагенты недостаточно стабильны в условиях высоких температур газофазного процесса. Это относится, в частности, к синтезу хлорекса, диоксана и др. Для получения ряда продуктов используют оба способа.

В качестве катализатора жидкофазного процесса используют серную кислоту (примерно 70 %-ной концентрации), фосфорную кислоту, кислые фосфаты кальция или магния, сульфокатиониты.

Дегидратацию чаще ведут непрерывно либо отгоняя от катализаторного раствора более летучие компоненты – целевой продукт и воду. Возможны и другие варианты осуществления процесса.

Газофазной дегидратацией получают стирол из метилфенилкарбинола, изопрен, диэтиловый эфир и др. Наиболее подходящими катализаторами в этом случае являются фосфорная кислота на носителе, оксид алюминия, кислые фосфаты кальция или магния. Температура процессов колеблется в диапазоне от 225 – 250 °С до 700 – 720 °С; давление атмосферное. С технологической точки зрения газофазная дегидратация осуществляется двумя основными методами. Первый применяется для проведения эндотермических процессов внутримолекулярной дегидратации. Реактором служит обогреваемый теплоносителем трубчатый аппарат, в трубках которого находится гетерогенный катализатор (рис. 3.4, а). Распространены также реакторы со сплошным слоем гетерогенного катализатора (рис. 3.4, б). Эти аппараты оказались наиболее пригодными для проведения слабо экзотермических реакций образования простых эфиров, когда температура легко регулируется по всему объему и поддерживается на оптимальном уровне.

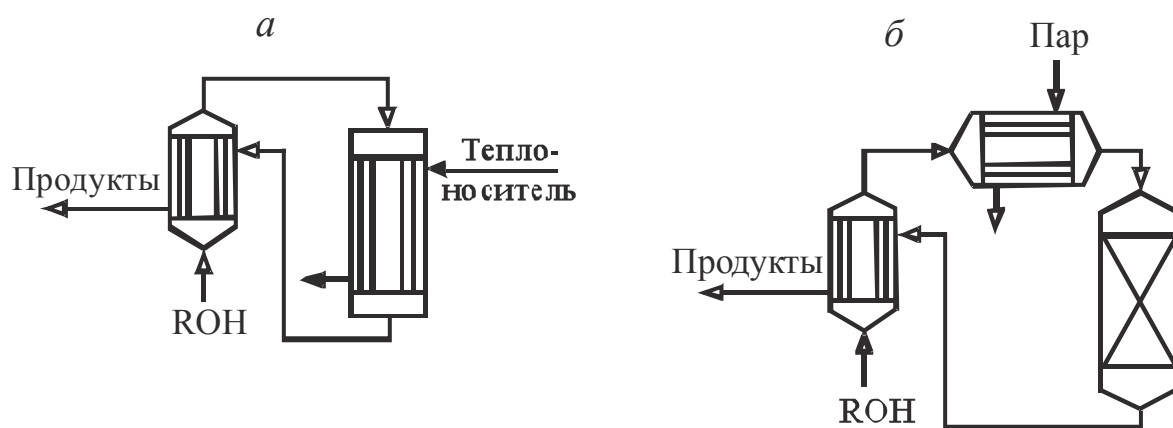


Рис. 3.4. Реакторы дегидратации в газовой фазе:
а – трубчатый; б – адиабатический

Технология производства диэтилового эфира

Диэтиловый эфир ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)₂ – прозрачная легкоподвижная жидкость со специфическим запахом; его температура кипения 34,6 °С, затвердевания –112,6 °С, плотность 0,71 г/см³. С жирами и спиртами смешивается во всех отношениях, благодаря чему может служить хорошим экстрагентом; в воде малорастворим. Недостатками диэтилового эфира (ДЭЭ) как растворителя и экстрагента является его высокая огнеопасность. ДЭЭ в сравнительно больших количествах используется в производстве порохов, изделий из нитрата целлюлозы и др., находит применение в медицине.

Получают ДЭЭ при нагревании этилового спирта с концентрированной серной кислотой. При 130 – 140 °С сначала образуется этилсерная кислота, которая, взаимодействуя со спиртом, далее превращается в эфир



По новому способу ДЭЭ получают каталитическим отщеплением воды от этилового спирта в трубчатом реакторе при 180 – 200 °С. При более высокой температуре происходит интенсивное образование этилена за счет протекания побочной реакции внутримолекулярной дегидратации.

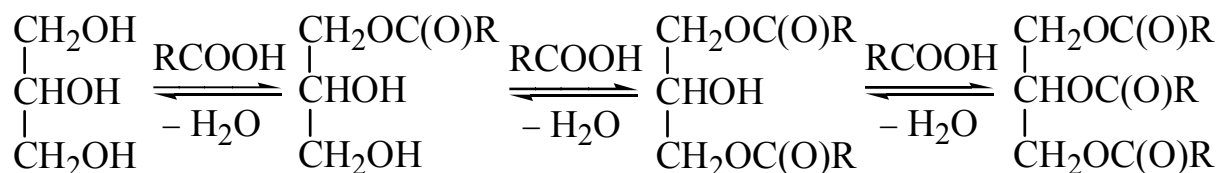
Технологическая схема производства ДЭЭ представлена на рис. 3.5.

По этой схеме пары спирта из испарителя 1 поступают в нижнюю часть трубчатого реактора 2. Продукты реакции охлаждаются и конденсируются в холодильнике 3. Конденсат поступает в ректификационную колонну 4, где происходит отделение эфира (дистиллят) от смеси спирта и воды (куб колонны). Водно-спиртовая смесь поступает на ректификацию в колонну 5, из верхней части которой отгоняется спирт, направляемый на рецикл. Вода из куба колонны сбрасывается в канализацию химзагрязненных стоков (КХЗС). Дистиллят колонны 4 подают в промывочную колонну 6, где происходит отмывка диэтилового эфира от примесей водным раствором гидросульфита натрия или едкого натра. Очищенный продукт выводят из верхней части колонны, а кубовая жидкость в виде воды и примесей сбрасывается в КХЗС.

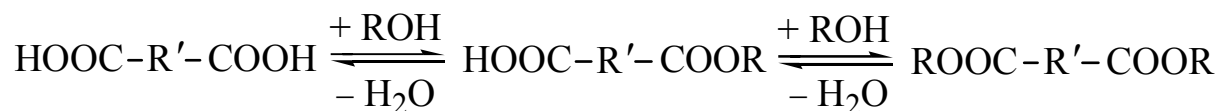
3.3. Процессы этерификации

Из всевозможных реакций образования сложных эфиров в данном разделе рассмотрим реакции карбоновых кислот и их ангидридов со спиртами и олефинами. Эти процессы имеют большое промышленное значение.

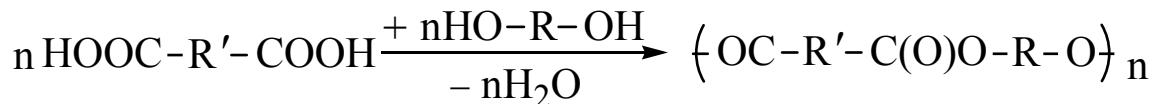
Наиболее распространенной является этерификация при обратимом взаимодействии карбоновых кислот со спиртами. Для двух- и многоатомных спиртов возможно образование неполных и полных эфиров, что определяется соотношением реагентов



В случае двухатомных спиртов получают так называемые кислые и средние эфиры, выход которых также зависит от соотношения компонентов

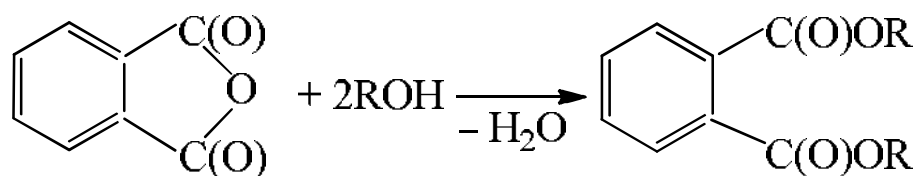


Если и кислота, и спирт бифункциональны, реакция протекает с образованием высокомолекулярных соединений – полиэфиров



Этот процесс идет необратимо. Этерификацию спиртов карбоновыми кислотами можно осуществлять в отсутствие катализаторов, но в таких условиях реакция протекает медленно, и для достижения достаточной скорости необходима температура 200 – 300 °С. Кислотные катализаторы (серная, соляная, катиониты) позволяют вести этерификацию при 70 – 150 °С. В большинстве случаев этот процесс проводят в жидкой фазе.

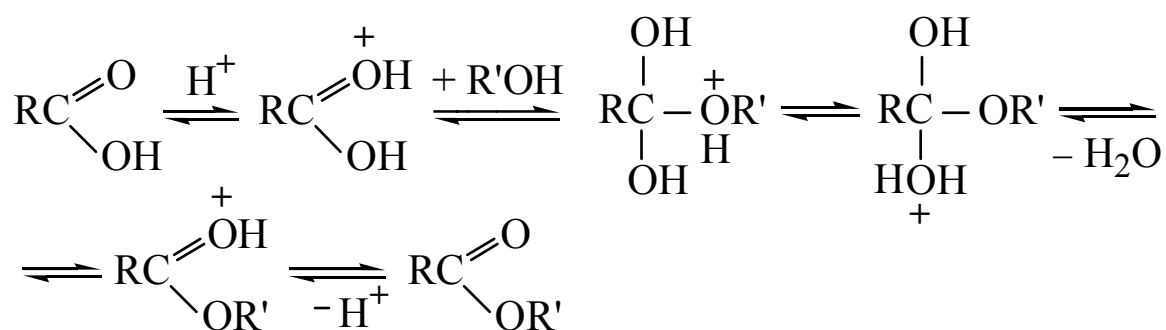
Кроме карбоновых кислот, для этерификации можно применять их производные: ангидриды и хлорангидриды. Однако хлорангидриды карбоновых кислот заметно дороже самих кислот, поэтому почти не используются. Из ангидридов наибольшее применение находят циклические ангидриды двухосновных кислот (фталевый, малеиновый и др.), например



Их используют в производстве дибутилфталата, диоктилфталата, дибутилсебагината. Эти эфиры являются пластификаторами для полимерных материалов (например, поливинилхлорида).

Механизм и кинетика реакций этерификации

Этерификация протекает по бимолекулярному механизму с разрывом ацил-кислородной связи. Самой медленной стадией является атака протонированной карбоновой кислоты молекулой спирта:



Все стадии равновесны и обратная их последовательность ведет к гидролизу сложного эфира.

Рассмотренному механизму соответствует кинетическое уравнение

$$r = k[\text{H}^+] \left([\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}] - \frac{1}{K} [\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}] \right),$$

где k – константа скорости прямой реакции; K – константа равновесия.

Строение спирта и карбоновой кислоты влияет как на скорость, так и на равновесие реакции. С удлинением и разветвлением алкильной группы спирта скорость реакции снижается. Особенно медленно этерифицируются третичные спирты и фенолы. Для третичных спиртов константы равновесия очень малы – от 0,005 до 0,001 (для первичных – 4 – 4,5), что дает равновесную степень превращения всего 6 – 10 %. Для первичных спиртов конверсия 66 – 68 %. Третичные спирты и фенолы этерифицируют обычно не кислотами, а более активными хлорангидридами и ангидридами.

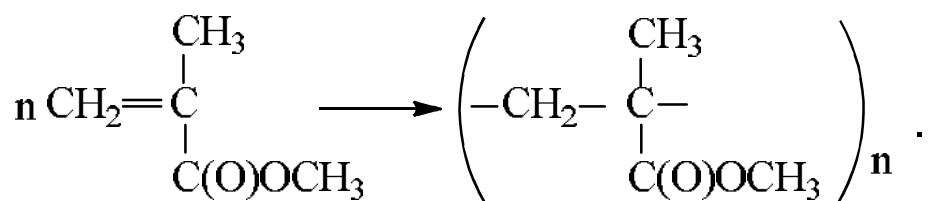
Влияние строения карбоновой кислоты на равновесие этерификации менее значительно и противоположно влиянию спирта. С удлинением и разветвлением углеродной цепи в молекуле кислоты константа равновесия повышается, однако скорость этерификации снижается. Очень медленно реагируют тризамещенные уксусные кислоты и ароматические кислоты. Самой высокой реакционной способностью обладает муравьиная кислота. В случае многоосновных карбоновых кислот первая функциональная группа реагирует быстрее последующих, но если они разделены достаточно длинной углеродной цепью, это различие становится незначительным.

Технология синтеза эфиров карбоновых кислот

Как уже было сказано, сложные эфиры карбоновых кислот имеют большое практическое применение. Они используются в качестве растворителей, гидравлических жидкостей, смазочных масел, пластификаторов, являются исходными веществами для синтеза полимеров. Растворителями обычно служат эфиры более дешевых и доступных кислот и спиртов, например уксусной кислоты и этилового, изопропилового или бутилового спиртов.

Ацетаты этих спиртов – бесцветные жидкости, мало растворимы в воде, горючи, взрывоопасны. Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты) имеет температуру кипения 77,1 °С. Изопропилацетат кипит при температуре 88,4 °С, изобутилацетат – при 116,5 °С. В качестве растворителей применяют также сложные эфиры уксусной кислоты и многоатомных спиртов (этиленгликоля и глицерина), например, моноацетат этиленгликоля – $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Как пластификаторы, наибольшее значение имеют эфиры фталевой кислоты, получаемые из фталевого ангидрида и спиртов $\text{C}_4 - \text{C}_8$. Сложные эфиры ненасыщенных кислот и спиртов способны к полимеризации. Например, полимеризацией метилового эфира метакриловой кислоты получают полиметилметакрилат (органическое стекло)



Одной из главных проблем при осуществлении процессов этерификации является их обратимость. Высокая конверсия исходных веществ может быть достигнута отгонкой воды или эфира из реакционной смеси. Это один из технологических приемов, позволяющий сдвинуть равновесие в сторону целевого продукта. Благодаря отгонке одного из продуктов реакции (чаще всего воды), реагенты можно использовать в соотношении, близком к стехиометрическому. Часто для достижения более высокой степени превращения кислоты применяют избыток спирта.

Этерификацию можно осуществлять периодическим или непрерывным методом. Для промышленных масштабов наиболее целесообразным с технологической и экономической точки зрения является непрерывный процесс.

При непрерывной этерификации используют эфиризатор типа тарельчатой колонны с высотой слоя жидкости на тарелках около 1 м. Ввиду того, что реакционная среда является агрессивной, колонна изготавливается из высоколегированной (нержавеющей) стали марки 12Х18Н10Т.

Рассмотрим технологическую схему производства этилацетата (рис. 3.6).

Из напорного бака 1 смесь реагентов (кислота, спирт, катализатор) через расходомер поступает на реакцию. Подогретая в теплообменнике 2 за счет тепла выходящих из эфиризатора реакционных газов, смесь поступает на верхнюю тарелку реактора 3. Куб реакционной колонны обогревается острым паром. Образующийся этилацетат вместе с парами спирта и некоторого количества воды отгоняется из колонны, а жидкость, стекающая вниз по тарелкам, обогащается водой. Эфир с водой образует азеотропную смесь, кипящую при более низкой температуре, чем чистый эфир. Процесс ведут таким образом, чтобы кубовая жидкость содержала минимальное количество непрореагировавшей уксусной кислоты и катализатора. Эта жидкость сбрасывается в КХЗС.

Пары, выходящие из верхней части реактора, содержат около 70 % спирта и 20 % эфира. Они охлаждаются в теплообменнике 2, конденсируются в холодильнике 4. Конденсат из теплообменника 2 и часть конденсата из холодильника 4 возвращают на верхнюю тарелку реактора 3, остальное количество направляют на первое разделение в ректификационную колонну 5. Кубовая жидкость колонны 5, состоящая из спирта (большая часть) и воды, подается на одну из нижних тарелок эфиризатора, чтобы за счет достаточного количества спирта достигнуть более полной конверсии уксусной кислоты. Пары из колонны 5 конденсируются в холодильнике 6, откуда часть конденсата идет на орошение, а остальное количество поступает в смеситель 7, где разбавляется примерно равным объемом воды. Вода способствует расслоению конденсата.

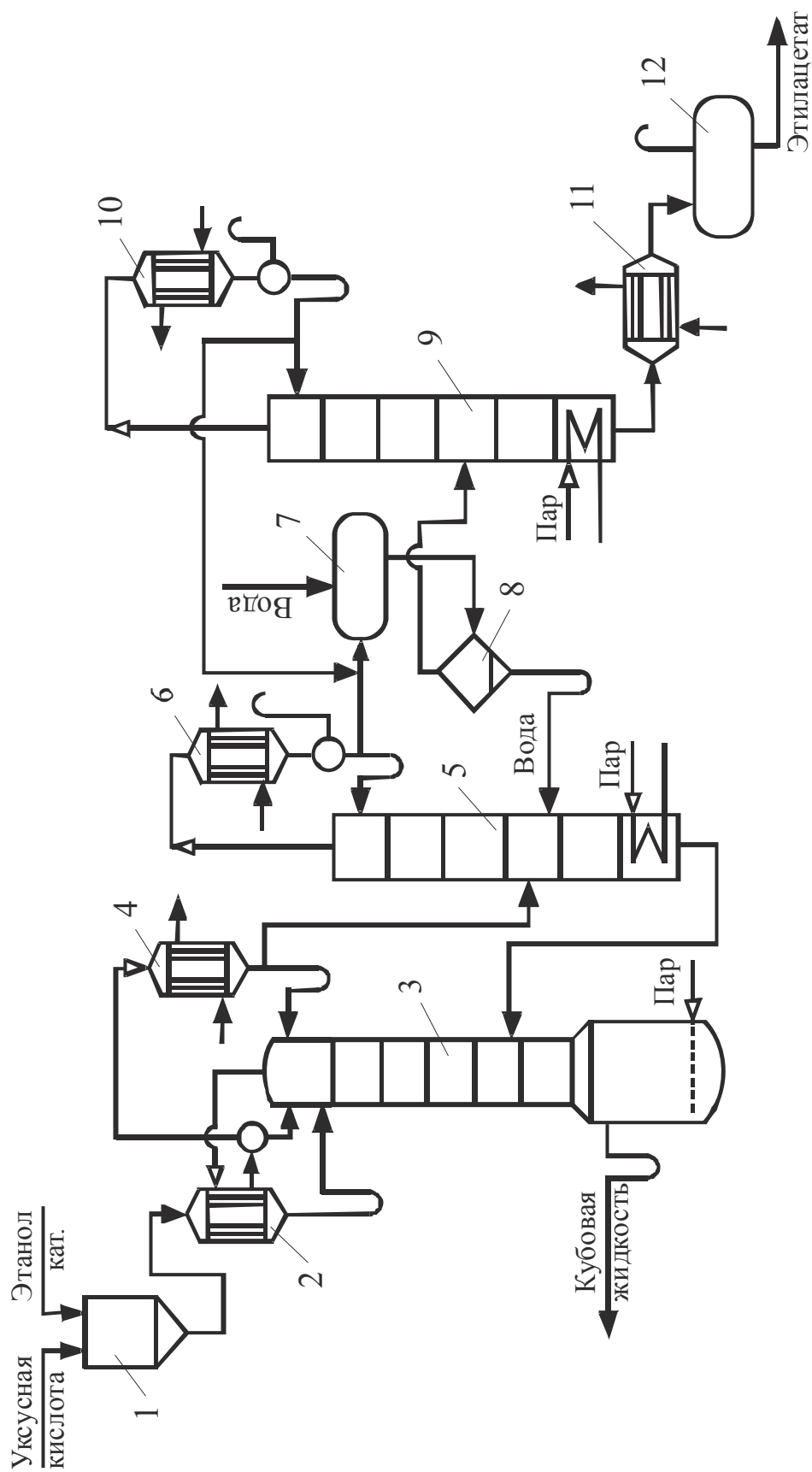


Рис. 3.6. Технологическая схема непрерывного производства этилацетата:

1 – напорный бак; 2 – теплообменник; 3 – реактор; 4, 6, 10, 11 – холодильники; 5, 9 – ректификационные колонны; 7 – смеситель; 8 – сепаратор; 12 – сборник этилацетата

Образовавшаяся эмульсия разделяется в сепараторе 8 на два слоя: верхний содержит преимущественно эфир с растворенным в нем спиртом и водой, нижний – водный раствор спирта и эфира. Нижний слой возвращают на одну из средних тарелок колонны 5.

Сырой эфир из сепаратора 8 направляется на вторую ступень разделения в ректификационную колонну 9. В качестве отгоняемой низкокипящей жидкости выступает тройная азеотропная смесь эфир-этанол-вода. Часть этой смеси после конденсатора 10 идет на орошение колонны 9, остальное количество возвращается в смеситель 7. Этилацетат из куба колонны 9 охлаждается в холодильнике 11 и собирается в сборнике 12.

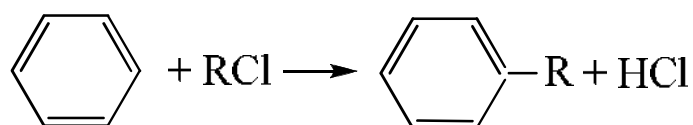
4. ПРОЦЕССЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Алкилированием называют процессы введения в органическую молекулу алкильной группы. Эти процессы имеют очень большое промышленное значение для получения алкилбензолов, алкилпарафинов, аминов, веществ с простой эфирной связью и др. Процессы алкилирования являются промежуточными стадиями в производстве мономеров, моющих средств и других продуктов. В промышленно развитых странах выпуск многих продуктов алкилирования исчисляется миллионами тонн в год.

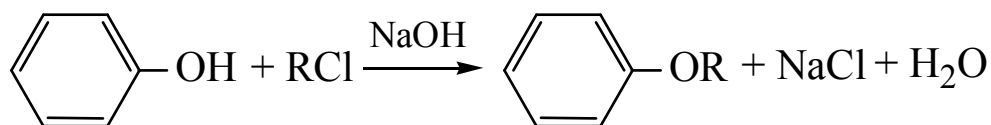
Классификация реакций алкилирования

Одна из классификаций процессов алкилирования основана на типе вновь образующейся связи, т. е. на том, с каким атомом связывается алкильная группа. По этой классификации различают:

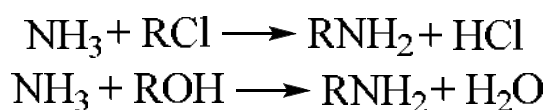
– С-алкилирование; алкилирование по атому углерода состоит в замещении на алкильную группу атома водорода, находящегося при углеродном атоме. К этому замещению способны парафиновые и ароматические углеводороды



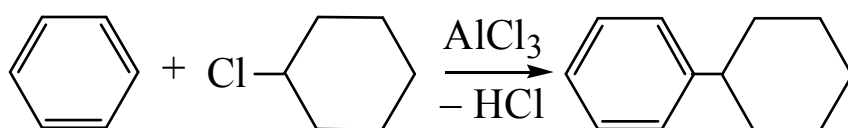
– О-алкилирование; алкилирование по атому кислорода представляет собой реакцию, в результате которой алкильная группа связывается с атомом кислорода



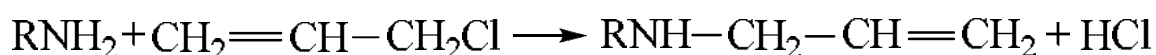
– N-алкилирование; алкилирование по атому азота состоит в замещении атомов водорода в аммиаке или аминах на алкильные группы. Эти методом синтезируют амины различного строения.



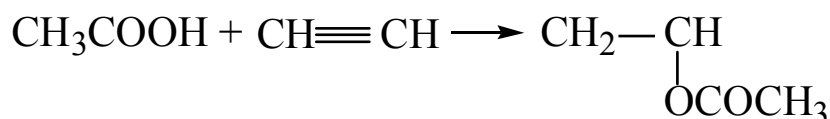
Другой способ классификации основан на различии в строении алкильной группы. Алкильные группы могут быть насыщенными алифатическими (этильная, изопропильная и др.) или циклическими. В последнем случае реакцию квалифицируют как циклоалкилирование



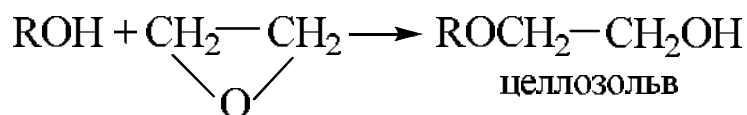
Алкильные группы могут быть сложными, содержащими ароматическое ядро или двойные и тройные связи

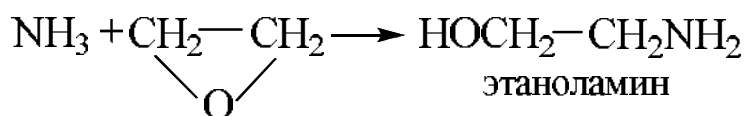


К алкилированию относятся также реакции винилирования, в которых в качестве алкилирующего агента используют ацетилен. На этой реакции основано получение винилацетата



Процесс введения алкильной группы с помощью α-оксидов олефинов называется β-оксиалкилированием



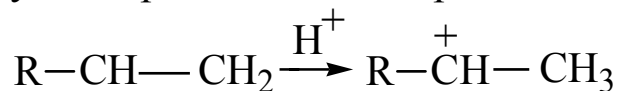


Алкилирующие агенты и катализаторы

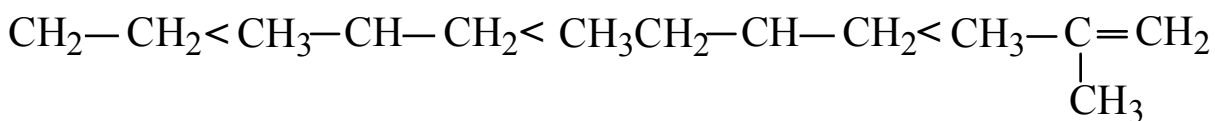
Алкилирующие агенты по типу связи, разрывающейся при алкилировании, делятся на три группы:

- ненасыщенные соединения (олефины, ацетилен), у которых при взаимодействии происходит разрыв π -связи между атомами углерода;
- хлорпроизводные углеводородов с достаточно подвижным атомом галогена;
- спирты и оксиды олефинов, у которых при алкилировании разрывается углерод-кислородная связь.

Олефины имеют наиболее важное значение в качестве алкилирующих агентов ввиду их высокой реакционной способности и доступности. Они используются при С-алкилировании парафинов и ароматических углеводородов. Алкилирование протекает по ионному механизму через промежуточное образование карбокатиона и катализируется протонными и апротонными кислотами



Реакционная способность олефинов определяется их склонностью к образованию ионов карбония. Эта способность повышается с удлинением и разветвлением углеродной цепи



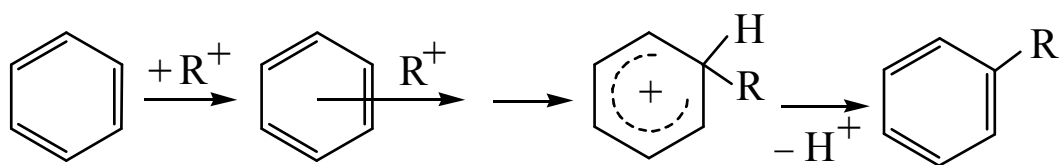
Хлорпроизводные углеводородов являются алкилирующими агентами более широкого спектра действия, чем олефины, поскольку способны к С-, О- и N-алкилированию. Алкилирование хлорпроизводными может протекать по электрофильному, нуклеофильному и свободнорадикальному механизмам.

Механизм электрофильного замещения характерен главным образом для алкилирования по атому углерода. В отличие от олефинов реакции алкилирования хлорпроизводными катализируются только апротонными кислотами. Реакционная способ-

ность хлористых алкилов зависит от поляризации связи C–Cl и повышается при удлинении и разветвлении алкильной группы.

Алкилирование по атомам кислорода и азота состоит в нуклеофильном замещении атома хлора. Чаще всего реакция протекает в отсутствии катализаторов.

Спирты и оксиды олефинов способны к реакциям C-, O- и N-алкилированию, т. е. как и хлорпроизводные, в этом смысле универсальны. Спирты применяют в случаях, когда они доступнее и дешевле хлорпроизводных. Для разрыва их алкил-кислородной связи применяют катализаторы кислотного типа



К реакциям алкилирования по атому углерода относятся очень важные процессы алкилирования парафинов и ароматических углеводородов.

4.1. Алкилирование ароматических углеводородов

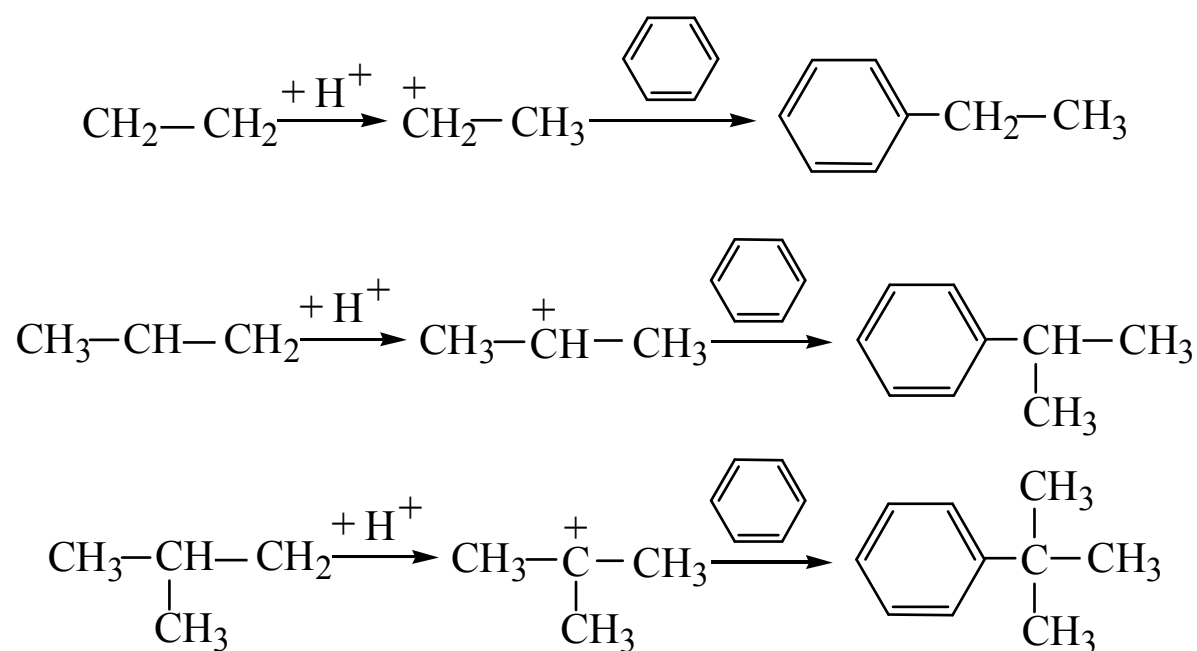
Алкилированием бензола получают этилбензол, изопропилбензол и алкилбензолы с длинной алкильной группой для синтеза ПАВ.

При алкилировании ароматических углеводородов в качестве катализаторов используют протонные кислоты, в том числе серную, сульфокатиониты, и апротонные кислоты, среди которых чаще всего применяют AlCl_3 в виде комплекса Густавсона. При получении комплекса AlCl_3 в органической среде активируется хлористым водородом. Температура процессов алкилирования от 200 до 400 °С. В качестве алкилирующих агентов используют хлорпроизводные и олефины. Использование спиртов нецелесообразно, поскольку хлористый алюминий под действием воды, выделяющейся при реакции, разлагается, а протонные кислоты разбавляются и теряют активность.

Реакция алкилирования ароматических углеводородов идет по механизму электрофильного замещения с промежуточным образованием π - и σ -комплексов. Строение алкильной группы в продукте алкилирования зависит от стабильности иона карбония (электрофила), атакующего ароматическое ядро. При этом его стабильность изменяется в ряду

третичный > вторичный > первичный

Поэтому при использовании олефинов в качестве алкилирующих агентов только из этилена образуется первичный карбокатион, из пропилена и *n*-бутилена образуются вторичные карбокатионы, а из изобутилена – третичный ион карбония.



Влияние строения ароматического соединения в реакциях алкилирования аналогично другим реакциям электрофильного замещения: электронодонорные заместители повышают активность ароматического кольца и направляют новые заместители, в том числе и алкильные группы, в *o*- и *p*-положения. Однако реакции алкилирования отличаются сравнительно малой чувствительностью к электронодонорным заместителям. По сравнению с бензолом скорость алкилирования его гомологов возрастает незначительно. Так, например, толуол алкилируется в 2,2 раза, этилбензол – в 1,8 раза, изопропилбензол – в 1,4 раза быстрее бензола. Электроноакцепторные заместители и галогены в ароматическом кольце дезактивируют его, и реакция алкилирования

протекает с очень низкой скоростью. Например, хлорбензол алкилируется в 10 раз медленнее бензола, а карбонильные, карбоксильные, циано- и нитрогруппы приводят к полной дезактивации ароматического соединения. Этим реакции алкилирования значительно отличаются от других процессов электрофильного замещения в ароматическом ядре (например, хлорирования или сульфирования).

Изомерное строение продукта алкилирования может существенно изменяться в зависимости от используемого катализатора, условий реакции, то есть правила ориентации в некоторых случаях нарушаются.

Следует отметить, что в процессах алкилирования имеют место последовательные реакции, приводящие к образованию ди- и триалкилпроизводных и более замещенным продуктам. Частично они могут использоваться по определенному назначению, например, диэтилбензол, побочно образующийся в производстве этилбензола, применяется для получения дивинилбензола. Основная часть ди- и полиалкилпроизводных подвергается деалкилированию с целью повышения выхода моноалкилпроизводных. Так, в производстве этилбензола за счет деалкилирования удастся увеличить выход целевого продукта примерно на 7 %.

Технология алкилирования ароматических углеводородов

К наиболее крупнотоннажным продуктам этого класса относятся этилбензол и изопропилбензол.

Этилбензол – бесцветная жидкость с температурой кипения 136 °С. С водой не смешивается, растворяется в ряде органических жидкостей. Его практическое значение состоит главным образом в дальнейшем превращении в стирол путем дегидрирования. Из стирола получают полистирол и различные сополимеры (с акрилонитрилом, бутадиеном, дивинилбензолом).

Изопропилбензол (кумол) – бесцветная жидкость с температурой кипения 152,5 °С. Получают алкилированием бензола пропиленом. Одно из направлений использования изопропилбензола (ИПБ) – высокооктановая добавка к моторному топливу. Путем дегидрирования из изопропилбензола получают α -метилстирол. Окислением изопропилбензола до гидропероксида с последую-

щим кислотным расщеплением получают ценные продукты – фенол и ацетон.

Рассмотрим технологию алкилирования на примере производства изопропилбензола. В последнее время широкое распространение получил процесс алкилирования на твердом фосфорно-кислотном катализаторе, содержащем 75 % пиррофосфорной кислоты, нанесенной на кизельгур, оксид алюминия или силикагель. Смесь бензола и пропан-пропиленовой фракции при мольном соотношении пропилен : бензол = 1 : (4–6) пропускается через слой катализатора с объемной скоростью $3,5 \text{ ч}^{-1}$ при температуре 200°C и давлении 2,8 – 4,2 МПа. Катализатор работает 700 – 800 ч, после чего теряет свою активность и заменяется свежим.

При использовании фосфорно-кислотных катализаторов в производстве изопропилбензола в качестве побочных продуктов образуются димеры и некоторое количество тримеров пропилена, кипящих при более высокой температуре. Это позволяет легко проводить очистку ИПБ ректификацией.

В настоящее время примерно 90 % мирового производства ИПБ осуществляется именно на фосфорно-кислотном катализаторе. На отечественных заводах пока наибольшее значение имеет процесс алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия. Достоинством этого катализатора являются отсутствие олефинов в товарном ИПБ и возможность деалкилирования побочно образующихся полиалкилбензолов, что позволяет увеличивать выход целевого продукта.

Сырьем для получения ИПБ служит пропан-пропиленовая фракция, содержащая от 40 до 80 % пропилена, и обезвоженный бензол. Обезвоживание осуществляется путем азеотропной дистилляции. Хлорид алюминия вводится в количестве 8 – 10 % от алкилата, потери его не превышают 1,5 – 2 %.

Процесс протекает в алкиляторе. Он представляет собой пустотелый аппарат колонного типа, снабженный барботажным устройством для перемешивания реагентов. Поскольку среда коррозионная, реактор футерован графитовыми плитами. Реакция экзотермическая; отвод тепла осуществляется за счет испарения части бензола, выходящего из алкилятора вместе с отходящими газами. Алкилирование ведут при давлении до 0,5 МПа и темпе-

ратуре 90 – 130 °С. Следует заметить, что процесс алкилирования с достаточной скоростью идет уже при 35 – 40 °С, а повышенная температура необходима для увеличения скорости деалкилирования полиалкилбензолов.

Технологическая схема получения ИПБ алкилированием бензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия представлена на рис. 4.1.

По этой схеме бензол нагревается до 65 °С в теплообменнике 1, обогреваемом обезвоженным бензолом, и направляется в колонну азеотропной дистилляции 2. С верха колонны отводится азеотропная смесь бензол-вода с температурой 75 – 78 °С, а с низа колонны – сухой бензол с температурой 83 – 84 °С. Пары азеотропной смеси проходят конденсатор 3; затем конденсат направляется в сепаратор 5, где бензол отделяется от воды. Верхний бензольный слой вновь направляется в колонну 2, а нижний водный слой сливают в КХЗС. Сухой бензол (содержание воды 0,001 – 0,003 % масс.), пройдя теплообменник 1, направляется в алкилатор 7, куда также из емкости 6 поступает смесь полиалкилбензолов (на деалкилирование) и хлористого алюминия в виде комплекса с полиалкилбензолами. Через барботер подается газообразная пропан-пропиленовая фракция.

Отходящие из алкилатора газы, содержащие пары бензола, проходят холодильник-конденсатор 8, где большая часть бензола конденсируется и возвращается в алкилатор, затем поступают в скруббер 9 на промывку полиалкилбензолами, которые извлекают остатки паров бензола и тоже возвращаются в алкилатор. Газ из скруббера 9, содержащий преимущественно пропан, нейтрализуют в колонне 10 раствором щелочи, промывают водой и направляют по своему назначению.

Алкилат через боковой перелив выводится из верхней части реактора 7 и поступает в сепаратор-отстойник 11, где отделяется от механически увлеченного тяжелого катализаторного слоя, который возвращается в реактор. Алкилат после разделения проходит холодильник 12 и поступает в емкость 13, где катализаторный комплекс, растворенный в алкилате, разлагается водой. Смесь воды и алкилата разделяется в сепараторе-отстойнике 14. Вода сливается в КХЗС, а алкилат нейтрализуется раствором ще-

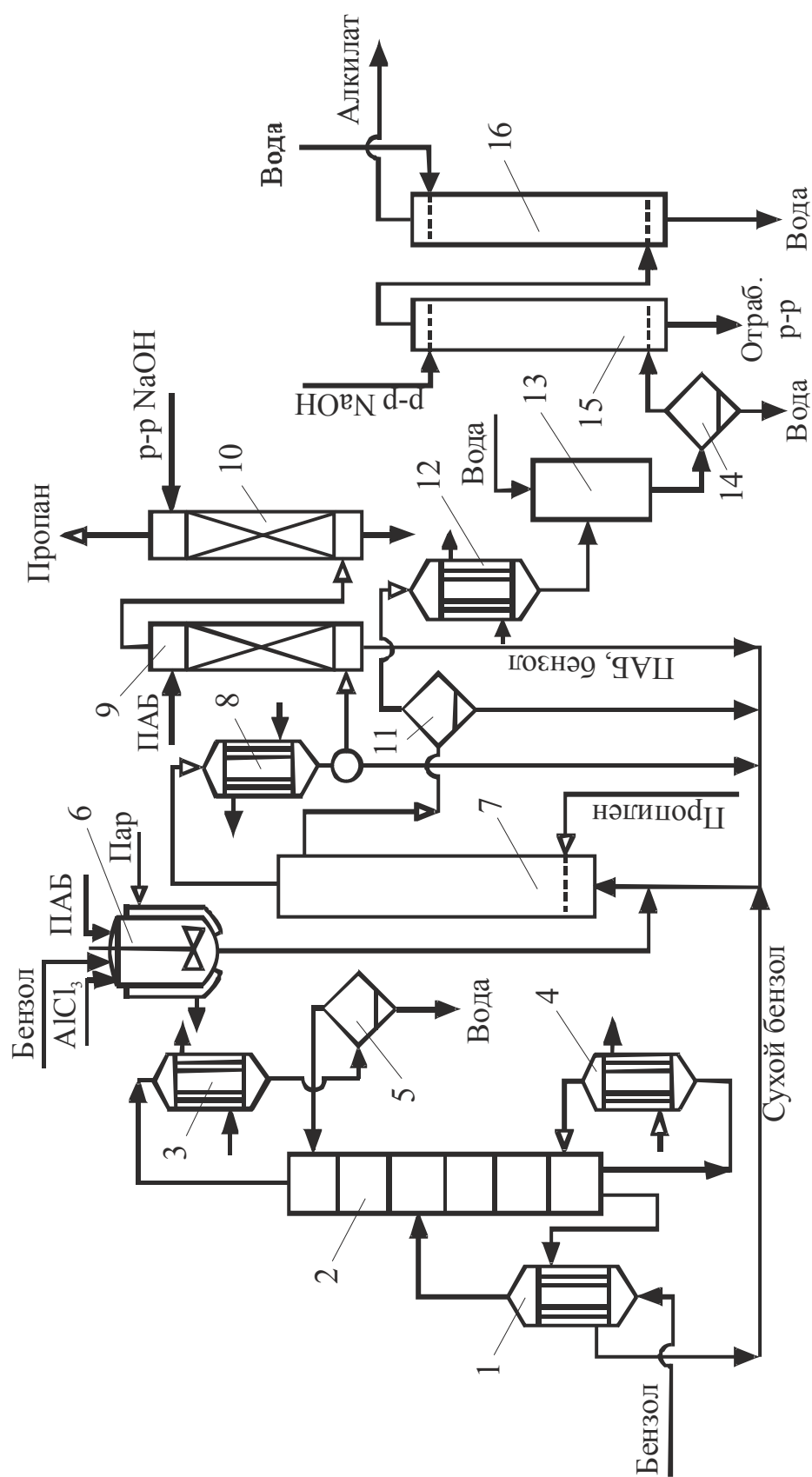


Рис. 4.1. Технологическая схема производства изопропилбензола:

1 – теплообменник; 2 – колонна азеотропной осушки; 3, 8 – холодильники-конденсаторы; 4 – кипятильник; 5, 11, 14 – сепараторы; 6 – аппарат для приготовления катализатора; 7 – алкилятор; 9 – скруббер; 10, 15 – нейтрализаторы; 12 – холодильник; 13 – емкость для разложения катализатора; 16 – промывная колонна

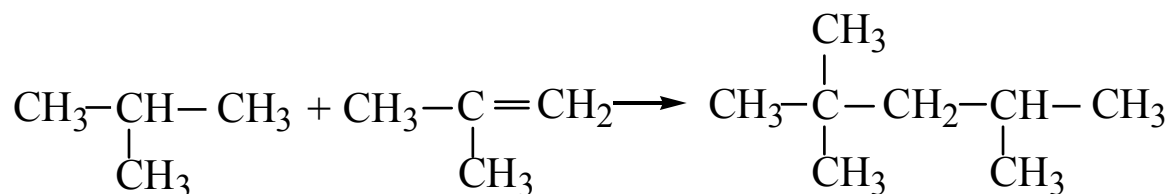
лочи в аппарате 15, промывается водой в колонне 16 и направляется на ректификацию.

Стадия ректификации необходима, поскольку полученный алкилат содержит 55 – 60 % непревращенного бензола, 30 – 35 % изопропилбензола, 5 – 10 % диалкилбензола и до 5 % полиалкилбензолов и смолы. В расчете на пропилен конечный выход ИПБ по этой схеме составляет около 97 %.

Производство этилбензола в присутствии хлористого алюминия осуществляется по аналогичной схеме. Существуют и новые технологии. Так, фирма Monsanto разработала процесс гомогенного высокотемпературного алкилирования бензола этиленом. Характерной особенностью этого процесса является подача очень малого количества катализатора, отсутствие рециркулирующего катализаторного комплекса и проведение процесса при температуре выше 150 °С. Катализатор используется однократно, после чего выводится из системы. Наряду с реактором алкилирования имеется отдельный реактор переалкилирования.

4.2. Алкилирование парафинов

Во всем мире возрастают требования государственных органов к производству более чистых моторных топлив с пониженным содержанием компонентов, которые традиционно используются для повышения октанового числа. Именно в этой связи представляет интерес производство высокооктанового продукта – изооктана, являющегося эталонным топливом, и получаемого методом алкилирования изобутана изобутиленом по реакции



В 1932 г. В. Н. Ипатьев показал возможность взаимодействия изобутана, считавшегося до того момента «инертным» углеводородом, с олефинами. В качестве катализатора использовался хлористый алюминий. Эта реакция была быстро внедрена в промышленность. Позднее нашли применение другие катализа-

торы, такие как серная, фтористоводородная кислоты, сульфокатионит.

Первые промышленные установки сернокислотного алкилирования были введены в эксплуатацию в конце 30-х гг. прошлого века, а установки фтористоводородного алкилирования – в 1942 г. Целевым продуктом вначале был исключительно компонент авиационного высокооктанового бензина, и лишь в послевоенные годы алкилирование стали использовать для улучшения моторных качеств товарных автомобильных бензинов. В нашей стране этот продукт под названием «алкилбензин» производят на многих нефтеперерабатывающих предприятиях.

Алкилирование парафинов олефинами является равновесным экзотермическим процессом. С понижением температуры равновесие смещается вправо, и при 100 °С и ниже реакция становится необратимой.

Из названных протонных кислот в последние 10 – 12 лет предпочтение отдается технологии с использованием в качестве катализатора серной кислоты в связи с токсичностью фтористоводородной кислоты. Из гетерогенных катализаторов большой интерес представляет сульфокатионит предпочтительно макропористой структуры или пылевидный, формованный в смеси с порошкообразным полипропиленом.

Из парафинов к каталитическому алкилированию способны только изопарафины, имеющие третичный атом углерода. Олефины могут быть различного строения, в том числе и этилен. Однако чаще применяют *n*-бутилены.

Реакция, как было сказано, протекает с выделением тепла (около 960 кДж/кг). Для поддержания изотермического режима выделяющуюся теплоту необходимо непрерывно отводить из реакционной зоны.

Термодинамически алкилирование – низкотемпературный процесс. Пределы температур промышленного сернокислотного алкилирования от 0 до 10 °С. Низкая температура хотя и замедляет процесс, но увеличивает его избирательность в сторону образования первичных продуктов алкилирования. Давление в реакторе-алкиляторе выбирают с таким расчетом, чтобы все углеводородное сырье находилось в жидкой фазе. На практике в промышленных реакторах оно составляет 0,3 – 1,2 МПа.

Применяемые катализаторы вызывают полимеризацию олефинов, поэтому необходимо, чтобы концентрация олефинов в реакционной смеси была ниже, чем требуется стехиометрически по уравнению реакции. С этой целью практикуется разбавление сырья потоком изобутана, циркулирующего в системе. Мольное соотношение изобутан : олефин в углеводородной смеси, поступающей на алкилирование, составляет обычно (4–10) : 1. При избытке изобутана повышается качество алкилата и подавляется не только полимеризация, но и побочные реакции деалкилирования. Значительный избыток изобутана предопределяет рециркуляцию большей его части, что приводит к возрастанию эксплуатационных расходов на циркуляцию и охлаждение, увеличению размеров основных аппаратов. Это также является особенностью процесса. Большое значение имеет интенсивность перемешивания углеводородной фазы и катализатора, так как их взаимная растворимость очень мала. Понятие продолжительности реакции для данного процесса условное, потому что реакция может протекать не во всем объеме катализатора. Средняя объемная скорость подачи олефинов в сернокислотном процессе алкилирования $0,1 - 0,6 \text{ ч}^{-1}$; при этом полнота протекания реакции обеспечивается при длительности пребывания углеводородной фазы в реакторе 20 – 30 мин; объемное соотношение катализатор : углеводород принимается равным 1 : 1.

Технология алкилирования парафинов

В промышленности чаще всего реализуется процесс алкилирования изобутана с целью получения изооктана. Возможно в качестве сырья использование бутан-бутиленовой фракции крекинг-газов, очищенной от бутадиена.

Реакционная масса представляет собой двухфазную систему, которую эмульгируют с помощью мешалок. При использовании серной кислоты существенное значение имеет ее концентрация. Лучшие результаты получаются с 98 – 100 %-ной кислотой. В ходе процесса она разбавляется водой, присутствующей в исходных продуктах. Минимально допустимой считается концентрация 88 – 90 %, поэтому часть кислоты выводят из системы, заменяя ее свежей. Суммарный расход кислоты с учетом ее цир-

куляции составляет 5 – 7 кг на 100 л алкилата. Избыточный катализатор отделяют от углеводородов в сепараторе и возвращают на реакцию.

Для проведения процесса применяют аппараты двух типов, различающиеся способом отвода тепла. Один способ предусматривает охлаждение реакционной смеси через теплообменную поверхность с помощью жидкого аммиака или пропана, другой – охлаждение смеси частичным ее испарением. В первом случае в алкилаторе, снабженном быстроходной мешалкой, имеются охлаждающие трубы, в которых происходит испарение жидкого аммиака (пропана). Далее пары направляют на холодильную установку, где они снова превращаются в жидкость. Более эффективным является второй способ охлаждения за счет испарения избыточного изобутана.

Один из типов алкилаторов представляет собой горизонтальный цилиндрический секционированный аппарат. Первые 3 – 5 секций снабжены мешалками. Серная кислота и изобутан поступают в первую секцию, образующаяся эмульсия перетекает через вертикальные перегородки из одной секции в другую. Бутилен подводится отдельно в каждую секцию с мешалкой. Две последние секции предназначены для отстоя и отвода катализатора и продуктов реакции (алкилата).

Технологическая схема алкилирования изобутана *n*-бутиленом представлена на рис. 4.2.

В первую секцию алкилатора 1 поступает жидкий изобутан, оборотная и свежая серная кислота; в каждую рабочую секцию подают жидкий *n*-бутилен. За счет выделяющегося тепла реакции часть избыточного изобутана испаряется; пары поступают в емкость 2, выполняющую одновременно роль ресивера и сепаратора. Газ из этой емкости непрерывно компрессором 3 сжимается до 0,6 МПа и при этом давлении конденсируется в водяном холодильнике 4. В редукционном клапане 5 давление снижается до 0,2 МПа, при этом часть изобутана испаряется, пары также направляются в емкость 2 на разделение. Оттуда жидкий изобутан возвращается в алкилатор, завершая холодильный цикл.

При непрерывной работе установки в изобутане накапливается пропан, образующийся в результате деструкции углеводоро-

дов и присутствующий в небольшом количестве в исходных углеводородных фракциях. Поэтому в изобутановый холодильный



цикл включен депропанизатор – ректификационная колонна 7 с дефлегматором 8. В качестве питания в колонну 7 подается часть

циркулирующего изобутана из холодильника 6, а очищенный от пропана изобутан после редуцирования возвращается в емкость 2.

Смесь, выходящая из последней секции алкилятора 1, содержит избыточный изобутан, октаны, *n*-бутилен, углеводороды $C_5 - C_7$ и выше. Ее подают в сепаратор 9 для отделения от остатков серной кислоты. Часть кислоты отводят из системы, замещая свежей, и возвращают в алкилятор. Углеводородный слой из сепаратора 9 нейтрализуют 10 %-ным раствором щелочи в аппарате 10 и разделяют полученную эмульсию в сепараторе 11. Смесь углеводородов после нейтрализации стекает в промежуточную емкость 12, а оттуда направляется на дальнейшую переработку.

Первой стадией переработки является отгонка избыточного изобутана, осуществляемая в ректификационной колонне 14 с конденсатором-дефлегматором 13. Чтобы для конденсации изобутана можно было использовать наиболее дешевый хладагент – воду, давление в колонне поддерживают около 0,6 МПа. В нее же подают свежую изобутановую фракцию.

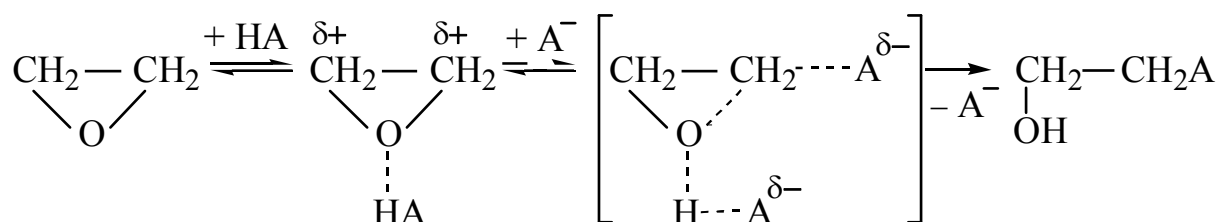
Часть изобутана из конденсатора-дефлегматора 13 возвращается на орошение колонны 14, а остальное количество после редуцирования поступает в емкость 2 и оттуда снова на реакцию. Таким образом осуществляется цикл изобутана. Из куба колонны 14 алкилат-сырец направляют на ступенчатую ректификацию.

4.3. Процессы β -оксиалкилирования

Процессы β -оксиалкилирования находят широкое применение в производстве многих ценных крупнотоннажных продуктов, таких как гликоли, глицерин, этаноламины, неионогенные ПАВ и др. В качестве алкилирующих агентов используют α -оксиды. Наиболее важное значение имеют реакции оксида этилена и, в меньшей степени, оксида пропилена.

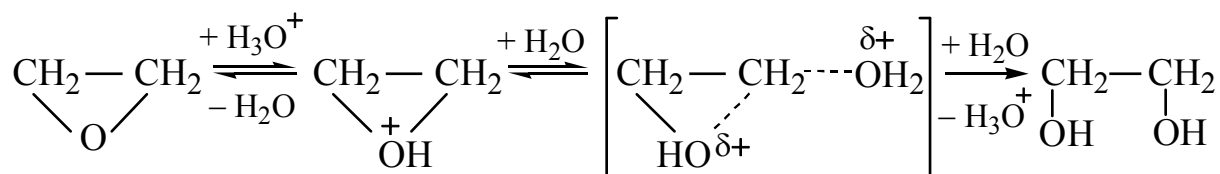
В результате реакций к α -оксидам присоединяются вещества, имеющие достаточно активные атомы водорода (H_2O , ROH , $ArOH$, H_2S , HCN , $RCOOH$). Эти реакции могут протекать без катализаторов, а также при кислотном или основном катализе. При основном катализе механизм реакции включает предварительное активирование α -оксида по его кислородному атому, что облег-

чает последующую атаку атома углерода нуклеофилом, протекающую с раскрытием цикла:



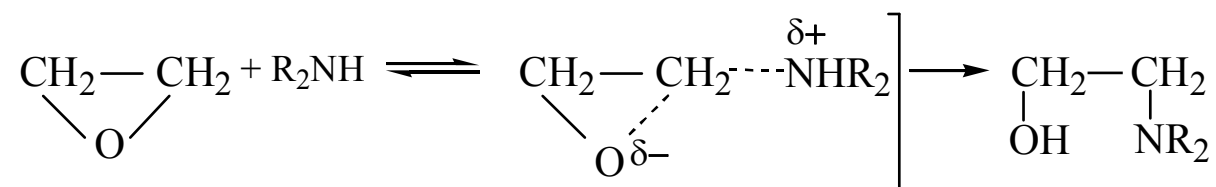
По такому же механизму протекает и некаталитическая реакция с той лишь разницей, что нуклеофилом является сама молекула реагента. Так как молекула реагента имеет меньшую активность по сравнению с нуклеофилом, некаталитическая реакция протекает с меньшей скоростью. По этой причине ее проводят при температуре 150 – 200 °С, в то время как при нуклеофильном катализе достаточно температуры 80 – 120 °С.

Катализ протонными кислотами эффективен только в сильно полярных средах (вода, низшие спирты)

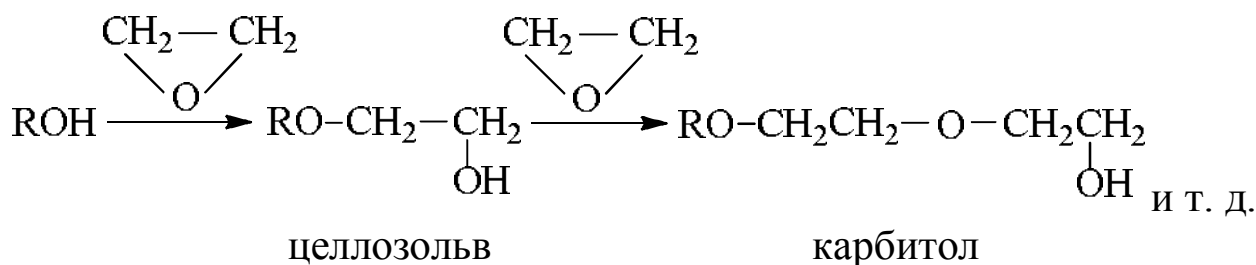
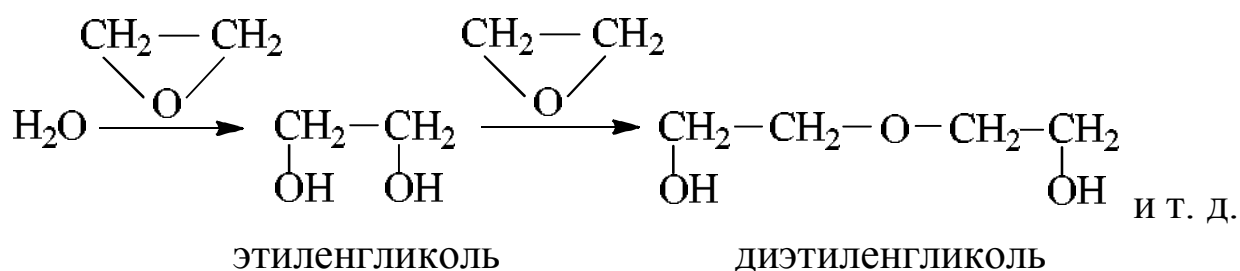


В малополярной среде протонные кислоты быстро присоединяются к α-оксидам и становятся неактивными. В этих условиях эффективен катализ апротонными кислотами.

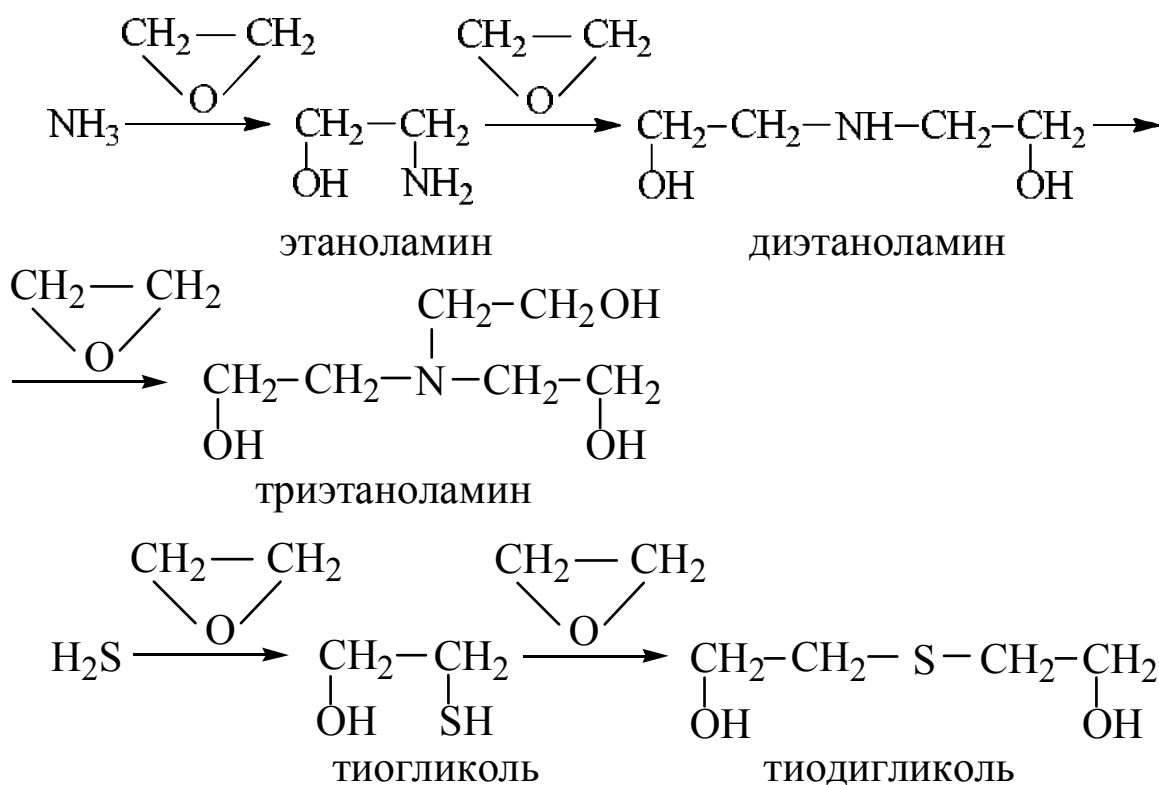
При взаимодействии α-оксидов с веществами, которые являются достаточно сильными нуклеофилами (аммиак, амины), раскрытие цикла может происходить и без помощи электрофила



В большинстве рассматриваемых реакций получаемые продукты имеют группы, способные к дальнейшему присоединению α-оксидов. В результате протекают последовательные реакции с образованием продуктов различной степени оксиалкилирования



Аналогично проходит взаимодействие α -оксидов с аммиаком, аминами и сероводородом



При дальнейшем развитии реакций образуются полимерные продукты, имеющие достаточно высокую молекулярную массу.

Состав реакционной смеси и селективность процесса по целевому продукту зависят от соотношения констант скорости последовательных реакций и от соотношения реагентов.

Продукты β -оксиалкилирования

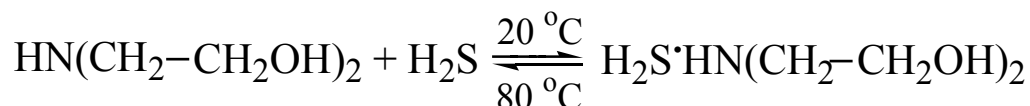
Этиленгликоль – вязкая бесцветная жидкость с температурой кипения 197 °С; полностью смешивается с водой. В больших количествах расходуется в производстве антифризов (смеси этиленгликоля с водой и другими компонентами), не замерзающих при низких температурах и используемых для охлаждения двигателей автомобилей. Этиленгликоль применяется также в синтезе полимерных материалов: полиэтилентерефталата, ненасыщенных полиэфиров, полиуретанов, алкидных смол и др. Получают этиленгликоль некаталитическим β -оксиалкилированием воды (гидратацией оксида этилена) при температуре 170 – 200 °С с 15-кратным избытком воды.

Диэтиленгликоль – бесцветная жидкость с температурой кипения 245 °С; смешивается с водой. Как и этиленгликоль, его применяют для синтеза полиэфиров. Сложные эфиры диэтиленгликоля с монокарбоновыми кислотами $C_7 - C_{10}$ служат пластификаторами и смазочными маслами. Диэтиленгликоль используют также для получения взрывчатого вещества – диэтиленгликольдинитрата. Находит широкое применение в качестве экстрагента.

Пропиленгликоль – бесцветная жидкость с температурой кипения 187,4 °С; смешивается с водой, спиртами, карбоновыми кислотами, ацетоном, аминами. Применяется в производстве полиэфиров, полиуретанов; входит в состав антифризов, гидравлических и тормозных жидкостей, бактерицидных препаратов; является хладагентом. Его мировое производство составляет около 500 тыс. т/год. Получают гидратацией пропиленоксида.

Целлозольвы – торговое название простых моноэфиров этиленгликоля общей формулы $R-O-CH_2-CH_2OH$. В качестве растворителей чаще используют этилцеллозольв $C_2H_5O-CH_2CH_2OH$. Этилцеллозольв – бесцветная жидкость с температурой замерзания –70 °С; полностью смешивается с водой и всеми используемыми в технике растворителями. Сложные эфиры высших целлозольвов и дикарбоновых кислот применяются в качестве пластификаторов. Целлозольвы получают взаимодействием оксида этилена с соответствующими спиртами при температуре около 200 °С и мольном соотношении спирта к α -оксиду (7–8) : 1.

Моно-, ди- и триэаноламины – вязкие жидкости с температурами кипения 172,2 °С, 268 °С, 360 °С соответственно. Смешиваются с водой и обладают сильными осно́вными свойствами. Главное их применение – очистка газов от кислотных примесей (H₂S, CO₂). Для этих целей используют смеси этаноламинов с водой (для снижения вязкости). При низкой температуре этаноламины с кислотными примесями образуют соли, которые разлагаются с регенерацией этаноламинов



Получают этаноламины взаимодействием оксида этилена с аммиаком. Процесс проводят с водным раствором аммиака при 40 – 60 °С.

Технология процессов β-оксиалкилирования

Процессы β-оксиалкилирования проводят в аппаратах непрерывного действия различной конструкции (рис. 4.3).

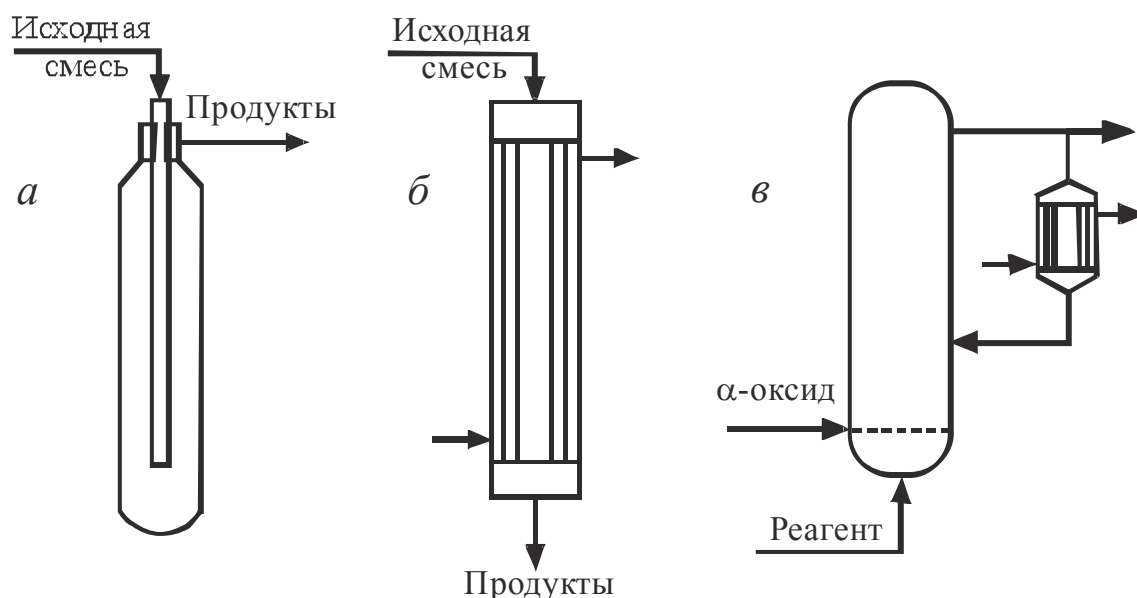


Рис. 4.3. Реакционные узлы для процессов оксиалкилирования: *а* – адиабатический реактор; *б* – кожухотрубный реактор; *в* – реактор с циркуляцией жидкости через выносной холодильник

Выбор конкретного варианта зависит от условий процесса (температуры, давления, времени контакта, обеспечения интенсивного массообмена и др.).

В качестве примеров рассмотрим технологии производства двух продуктов – этиленгликоля и этилцеллозольва.

Процесс получения этиленгликоля проводят в соответствии с технологической схемой, представленной на рис. 4.4. Осуществляется синтез при температуре 160 – 200 °С без катализатора под давлением, обеспечивающим сохранение смеси в жидком состоянии (около 2 МПа). Время контакта 20 – 30 мин.

Исходную шихту готовят из свежего и оборотного водного конденсата и оксида этилена, причем концентрация оксида составляет 12 – 14 % (масс.), что соответствует примерно 15-кратному мольному избытку воды по отношению к оксиду этилена. Оксид этилена и конденсат подают под давлением в смеситель 1. Затем шихта нагревается до 130 – 150 °С в паровом подогревателе 2 и поступает в адиабатический реактор 3. Смесь проходит сначала по центральной трубе аппарата и дополнительно подогревается горячей реакционной массой, находящейся в объеме реактора. Кроме этиленгликоля побочно образуются ди- и триэтиленгликоли и ацетальдегид (за счет изомеризации оксида этилена).

Жидкую смесь продуктов, выходящую из реактора с температурой 200 °С, редуцируют до атмосферного давления. При этом часть воды испаряется, а жидкость охлаждается до 105 – 110 °С. Реакционная смесь поступает в аппарат 4, являющийся первой ступенью многокорпусной выпарной установки, следующие ступени которой работают при последовательно понижающемся давлении (на схеме показаны только первая и последняя ступени выпаривания). Выходящую из аппарата 5 кубовую жидкость подвергают ректификации в вакуумной колонне 8 с целью отделения остатков воды. Все водные конденсаты объединяют и возвращают на приготовление исходной шихты. Смесь гликолей из нижней части колонны 8 поступает в вакуумную колонну 9, где отгоняют достаточно чистый этиленгликоль, а в кубе остается смесь ди- и триэтиленгликолей. Эти продукты представляют большую ценность, их разделяют на дополнительной вакуум-ректификационной установке и используют по назначению.

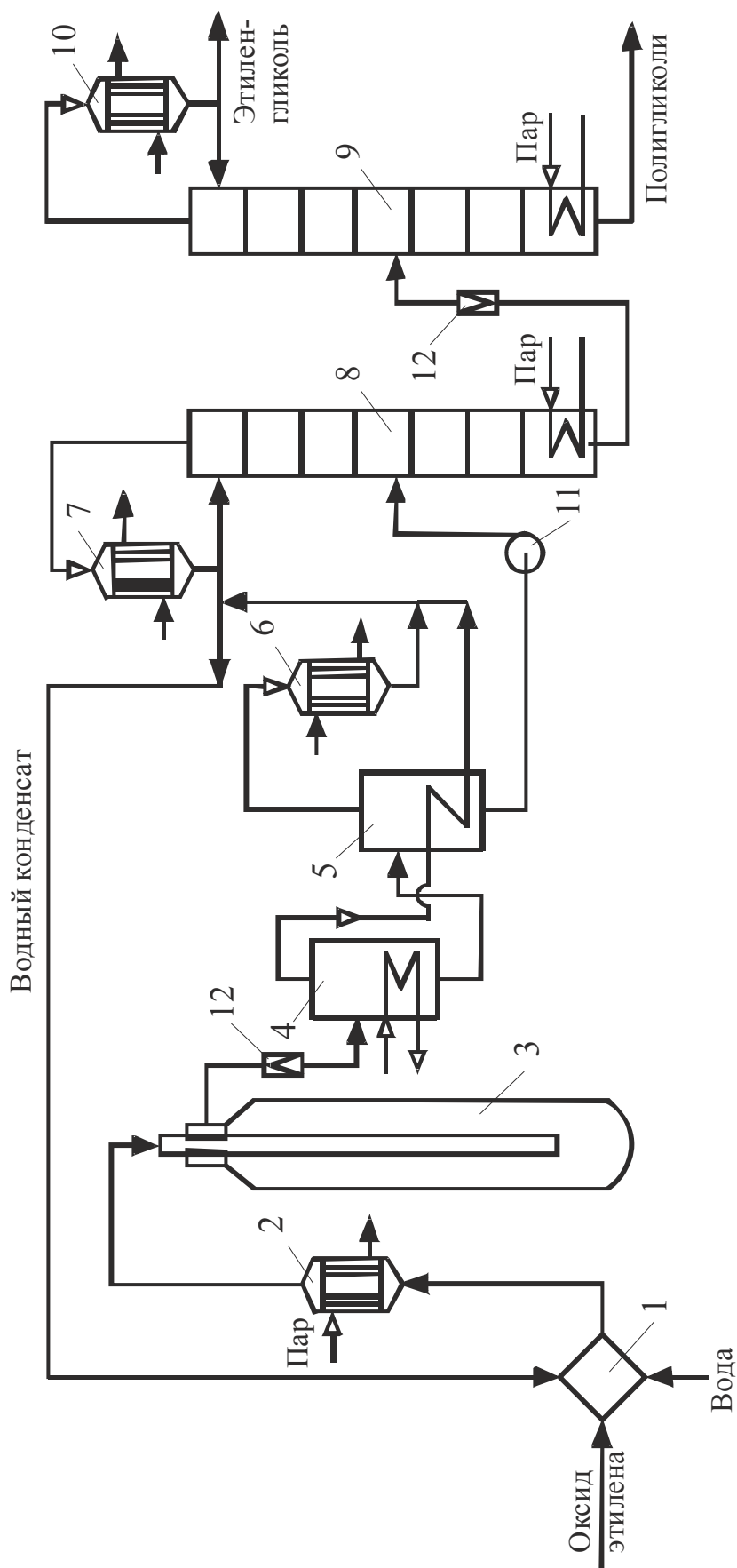


Рис. 4.4. Технологическая схема получения этиленгликоля:

1 – смеситель; 2 – подогреватель; 3 – реактор; 4, 5 – выпарные аппараты; 6, 7, 10 – холодильники-конденсаторы; 8, 9 – ректификационные колонны; 11 – насос; 12 – редукционный клапан

Технологический процесс получения этилцеллозольва состоит из следующих производственных стадий: синтез этилцеллозольва; отгон этилового спирта; выделение целевого продукта.

На рис. 4.5 изображена технологическая схема производства этилцеллозольва с использованием в качестве сырья 99 %-ного этилового спирта и оксида этилена.

В смеситель 3 одновременно подают спирт (смесь свежего и возвратного), оксид этилена и 2 – 5 %-ный раствор NaOH в этаноле. Предварительно оксид этилена охлаждается антифризом в холодильнике 4 до температуры 5 °С, а этиловый спирт, подаваемый из сборника 1, – в холодильнике 2 до температуры 10 – 30 °С. Каталитический раствор готовят в отдельной емкости из 40 %-ного раствора NaOH и этилового спирта. Шихта содержит 10 – 15 % (масс.) этиленоксида, 85 – 90 % (масс.) этилового спирта и 0,02 – 0,1 % (масс.) едкого натра.

Шихта, выходящая из смесителя 3, сжимается насосом 18 до давления 2,5 – 3,2 МПа и направляется в теплообменник 5, где нагревается до 100 – 160 °С за счет тепла реакционной массы. Из теплообменника 5 шихта поступает в подогреватель 6, в котором дополнительно нагревается паром до 180 – 210 °С, а затем – в нижнюю часть реактора 7. Оксиалкилирование проводят под давлением 2,5 – 3,2 МПа; температуру внизу реактора поддерживают в пределах 160 – 210 °С. Время реакции составляет около 1 ч. Степень конверсии оксида этилена – 98 %. Наряду с этилцеллозольвом образуются этиловые эфиры ди- и триэтиленгликоля, а также моно- и диэтиленгликоли. Кроме них в небольших количествах обнаруживаются этиловый эфир тетраэтиленгликоля и триэтиленгликоль, которые накапливаются в кубовых остатках.

Реакционная масса из верхней части реактора 7 направляется в теплообменник 5, где отдает тепло шихте и охлаждается при этом до 100 – 170 °С, затем редуцируется клапаном 8 до 0,1 – 0,2 МПа и сливается в сборник 9. Парогазовая смесь из сборника 9 конденсируется в водяном конденсаторе 10 и конденсаторе 11, охлаждаемом антифризом с температурой –15 °С. Жидкая фаза, содержащая некоторое количество оксида этилена, после конденсатора 11 возвращается на приготовление шихты.

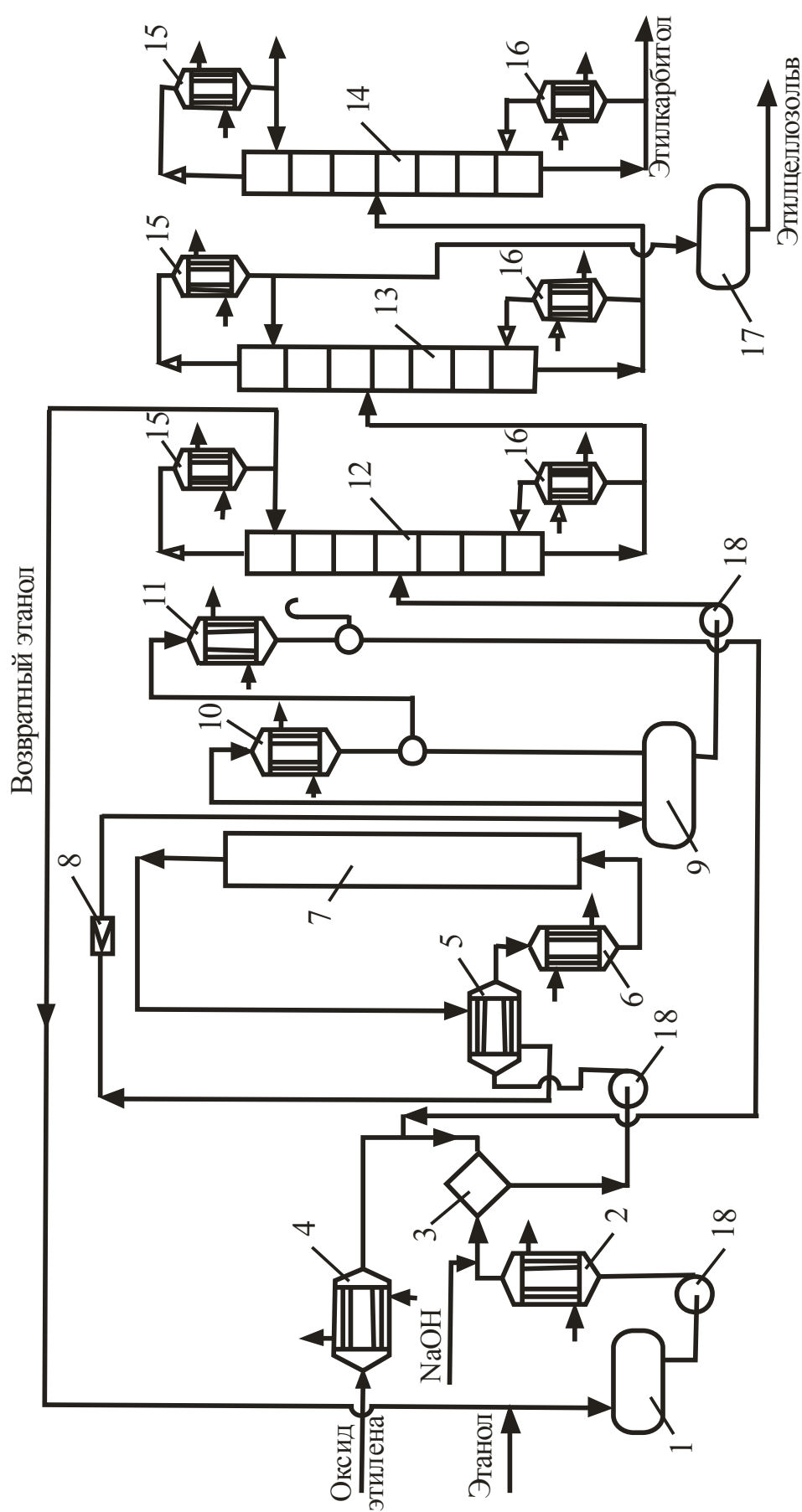


Рис. 4.5. Технологическая схема производства этилцеллозоля:

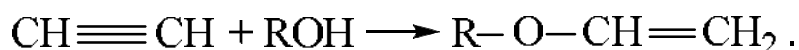
1, 9, 17 – сборники; 2, 4 – холодильники; 3 – смеситель; 5 – теплообменник; 6 – подогреватель; 7 – реактор; 8 – редукционный клапан; 10, 11 – холодильники-конденсаторы; 12, 13, 14 – ректификационные колонны; 15 – холодильник-дефлегматор; 16 – кипятильник; 18 – насос

Разделение реакционной массы осуществляется последовательно в трех ректификационных колоннах. Смесь из сборника 9 подается в среднюю часть колонны 12. В кипятильник колонны 16 подают пар под давлением не менее 0,8 МПа. За счет тепла пара в кипятильнике происходит процесс испарения реакционной массы. Выходящие из колонны пары спирта конденсируются в дефлегматоре 15. Часть конденсата возвращают в качестве флегмы в колонну, другую часть направляют в сборник 1. Этилцеллозольв-сырец, выходящий из куба колонны 12, насосом подают в среднюю часть ректификационной колонны 13, работающей под вакуумом, создаваемым парозежекторной установкой. Температура вверху колонны 50 – 80 °С, в кубе колонны 125 – 140 °С. В кипятильник колонны также подают пар под давлением не менее 0,6 МПа. Выходящие из колонны 13 пары конденсируются в дефлегматоре, часть конденсата идет на орошение этой колонны, а основное количество направляется в сборник 17. Из сборника 17 отбирают технический этилцеллозольв с массовой долей основного продукта 99,5 %. Кубовая жидкость колонны 13 на 70 – 80 % состоит из этилкарбитола (моноэтиловый эфир диэтиленгликоля). Из нее вакуумной ректификацией в колонне 14 выделяют технический этилкарбитол.

4.4. Процессы винилирования

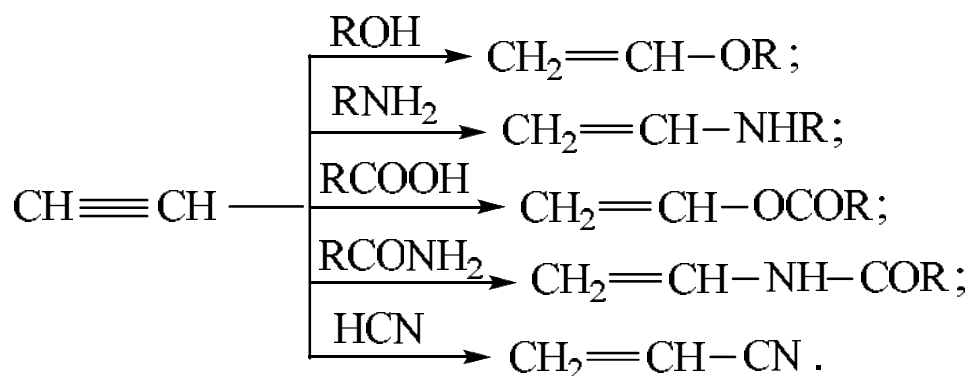
Винилированием называют процессы введения в органическую молекулу винильной группы $\text{CH}_2=\text{CH}-$. Осуществляется этот процесс путем присоединения ацетилена к соединениям, содержащим реакционноспособный (подвижный) атом водорода. К таким соединениям относятся спирты, амины, карбоновые кислоты, амиды и др.

При взаимодействии ацетилена, например, с алифатическими спиртами в присутствии катализатора образуются простые виниловые эфиры

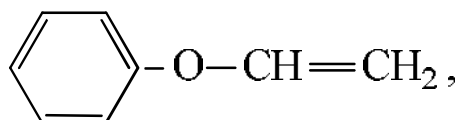


Этот синтез впервые был осуществлен в 1870 г. А. М. Бутлеровым. Позднее реакции винилирования были подробно исследованы Фаворским, Шостаковским и немецким химиком Реппе.

В целом важнейшие реакции винилирования можно изобразить схемой:



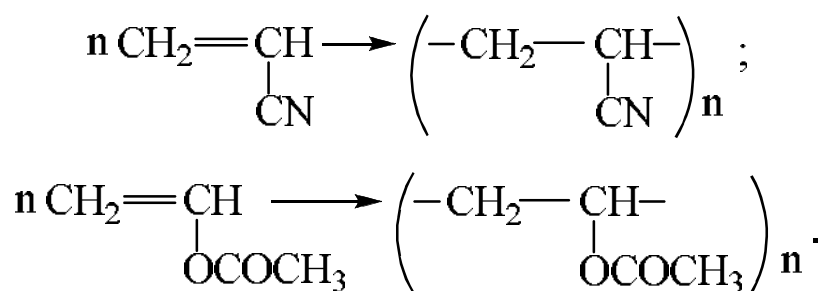
Важное значение относительно недавно приобрел синтез винилфенилового эфира



ароматическое ядро которого может проявлять повышенную активность в реакциях электрофильного замещения.

Представленные реакции винилирования катализируются солями ртути (II) – весьма ядовитыми веществами. В качестве катализаторов могут быть использованы гидроксиды и алкоголяты щелочных металлов.

Получаемые винильные соединения применяют главным образом в качестве мономеров для полимеризации и сополимеризации, например,



Из сложных виниловых эфиров винилацетат (ВА) относится к числу важнейших химических продуктов. Суммарная мировая мощность производств по его выпуску более 3-х млн. т/год. Первоначально способ получения ВА из ацетилена и уксусной кислоты был разработан германской фирмой Chemische Fabriken Griesheim Elektron в 1914 г. Фирма запатентовала процесс, по ко-

торому при пропускании ацетиленов через безводную уксусную кислоту в присутствии HgSO_4 в качестве катализатора при 60 – 100 °С получали ВА с выходом около 25 %. Выход может быть увеличен за счет разложения винилидендиацетата – побочного продукта – до винилацетата и уксусной кислоты.

К ВА был проявлен большой интерес и в развитие способа германской фирмы был разработан способ его получения на основе ацетиленов и уксусной кислоты с использованием в качестве катализатора ацетата цинка, нанесенного на активированный уголь. При этом способе очищенный ацетилен смешивают с парами уксусной кислоты, и смесь направляют в трубчатый реактор со стационарным слоем катализатора. Реакцию ведут при 177 – 204 °С. Степень превращения ацетиленов за один проход составляет 60 – 70 %. Способ получил широкое распространение и используется в ряде стран мира.

Приготовленный ацетат цинка на активированном угле с течением времени теряет свою активность, поэтому раз в несколько месяцев его заменяют новым. Об активности катализатора судят по выходу винилацетата.

На свежем катализаторе процесс винилирования начинают при температуре 177 °С и по мере дезактивации катализатора повышают до 204 °С. Выход продукта 99,5 %-ной чистоты составляет 92 – 98 % в расчете на ацетилен и 95 – 99 % в расчете на уксусную кислоту.

В настоящее время ВА получают в реакторах как со стационарным, так и с псевдоожиженным слоем катализатора.

Технология производства винилацетата в псевдоожиженном слое катализатора

Процесс осуществляется непрерывным способом и включает две стадии: синтез и ректификацию. На рис. 4.6 представлена принципиальная технологическая схема производства.

Свежий катализатор содержится в емкости 1. Из емкости в определенном количестве он сыпается в камерный питатель 2, откуда с помощью «чистого» азота транспортируется в контакт-

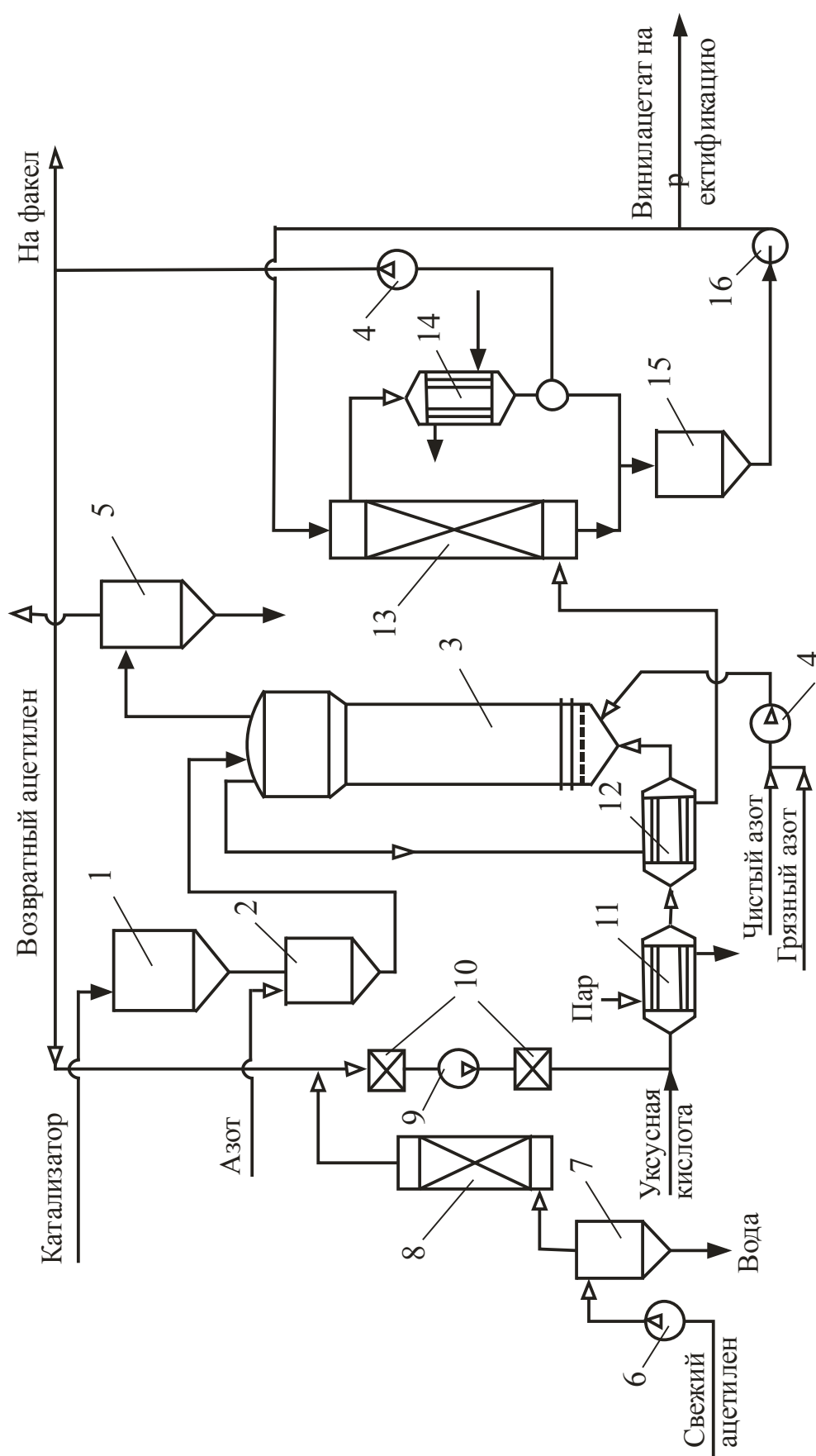


Рис. 4.6. Технологическая схема производства винилацетата в псевдоожиженном слое катализатора: 1 – бункер катализатора; 2 – питатель; 3 – реактор; 4 – газодувка; 5, 7 – циклон; 6 – «мокрая» газодувка; 8 – скруббер-осушитель; 9 – циркуляционная газодувка; 10 – огнепреградитель; 11 – испаритель; 12 – подогреватель; 13 – абсорбер; 14 – холодильник; 15 – сборник винилацетата-сырца; 16 – насос

ный аппарат 3. При пуске в нижнюю часть контактного аппарата (под сетку) газодувкой 4 подают «грязный» азот, с помощью которого катализатор переходит в псевдоожиженное состояние. При этом происходит отдувка катализаторной пыли. Запыленный азот из верхней части контактного аппарата по соответствующей линии поступает в циклон 5, в котором пыль по стенкам «сползает» в конусную часть и, по мере накопления, выгружается на сжигание. Азот сбрасывается в атмосферу. После отдувки пыли в систему подают «чистый» азот (с возвратом его в рецикл). Часть азота сбрасывается из системы до достижения в ней концентрации кислорода не более 1 % (об.), после чего сброс азота прекращают и начинают прогрев системы. После выхода системы на установленный температурный режим начинают основной технологический процесс.

Свежий ацетилен из магистрали подают во всасывающую линию «мокрой» газодувки 6. Газодувкой ацетилен подается в циклон-влагоотделитель 7, затем после окончательной осушки в скруббере-осушителе 8 поступает на смешение с циркулирующим ацетиленом, выходящим из холодильника 14. Смесь свежего и циркулирующего ацетилена поступает на всас «сухой» газодувки 9, компримируется до давления не более 0,17 МПа и поступает в испаритель уксусной кислоты 11. Газодувка 9 изолирована от остальной аппаратуры огнепреградительными насадочными колоннами 10, установленными на всасывающем и нагнетательном трубопроводах.

Для предотвращения образования взрывоопасной концентрации ацетилена в системе (более 70 % об.) начинают дозированную подачу «чистого» азота. Из испарителя 11 парогазовая смесь поступает в контактный аппарат 3. Аппарат снабжен внутренним змеевиком для поддержания оптимальной температуры реакции. Смесь поступает под распределительную решетку с такой скоростью, чтобы поддерживать катализатор во взвешенном состоянии. При контакте с катализатором в системе протекает химическое взаимодействие ацетилена с уксусной кислотой с образованием винилацетата и побочных продуктов.

Реакционные газы очищаются от катализаторной пыли в фильтрах, встроенных в контактный аппарат, отдают свое тепло исходной смеси в теплообменнике 12 и поступают в скруббер 13,

орошаемый захлажденным винилацетатом-сырцом. Несконденсировавшиеся газы окончательно освобождаются от паров винилацетата в рассольном холодильнике 14, после которого непрореагировавший ацетилен идет на рециркуляцию, а винилацетат вместе с продуктом из скруббера 13 поступает в емкость 15. Из этой емкости часть продукта подается на орошение скруббера, остальное количество – на ректификацию.

Часть обратного ацетилена в смеси с азотом направляется на факельную установку с целью поддержания в рециркулирующем ацетилене концентрации кислорода не более 1 %.

5. ПРОЦЕССЫ СУЛЬФИРОВАНИЯ И СУЛЬФАТИРОВАНИЯ

Указанными процессами в промышленности в крупных масштабах выпускаются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Из синтетических ПАВ наиболее распространенными являются алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты.

В рассматриваемых процессах используются одни и те же реагенты (серная кислота, серный ангидрид, олеум) и получаемые продукты содержат одинаковые концевые группы, что их объединяет. Однако использование различных исходных веществ (субстратов) приводит к образованию продуктов с различными функциональными группами. Так, при сульфировании образуются сульфо кислоты $R-SO_3H$, в которых сульфогруппа непосредственно связана с атомом углерода субстрата. При сульфатировании сульфогруппа связывается с субстратом через атом кислорода $R-O-SO_3H$.

5.1. Сульфирование

Сульфированием (по международной номенклатуре – сульфонированием) называют процессы введения в органическую молекулу сульфогруппы $-SO_3H$ (SO_2OH), в результате чего образуются сульфо кислоты.

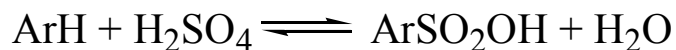
Сульфированию могут подвергаться различные органические соединения, но наиболее типичны эти реакции для аромати-

ческих соединений. На основе ароматических углеводородов реакции изучены много лет назад, и долгие годы применяются на практике.

Сульфокислоты являются промежуточными продуктами в синтезе красителей, лекарственных средств и др. Натриевые соли алкилсульфокислот – это моющие средства, флотореагенты, присадки к техническим маслам. Сульфированием высокомолекулярных соединений получают полиэлектролиты, используемые в качестве высокомолекулярных ионообменных материалов. Примером тому может служить сильнокислотный сульфокатионит, получаемый сульфированием сополимера стирола и дивинилбензола. Этот продукт производится во всех цивилизованных странах мира, применяется в процессах водоподготовки на тепловых электростанциях, в качестве катализаторов ряда химических процессов и т. д.

Для сульфирования ароматических соединений применяют концентрированную серную кислоту (концентрация не ниже 92 %), олеум, серный ангидрид.

Сульфирование серной кислотой является обратимой реакцией

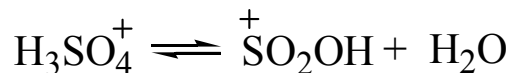


протекающей с выделением большого количества тепла, в том числе за счет разбавления кислоты образующейся в процессе реакции водой. Поэтому тепловой эффект реакции зависит от концентрации серной кислоты. В среднем он составляет около –146 кДж/моль. Равновесие при обычных условиях сдвинуто вправо, но при превышении температуры выше оптимальной может идти обратный процесс.

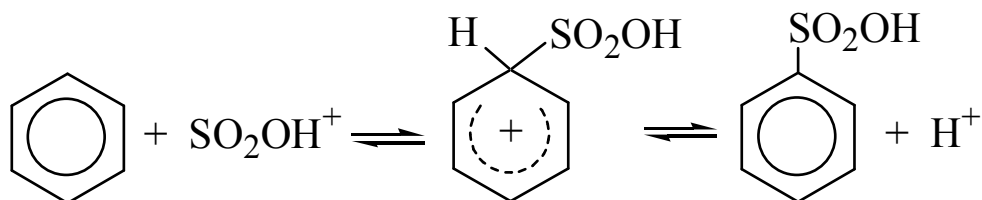
Сульфирование ароматических соединений относится к типичным реакциям электрофильного замещения. Реакция тормозится водой, выделяющейся в ходе сульфирования и присутствующей в исходной кислоте. Скорость сульфирования оказывается обратно пропорциональной содержанию воды

$$r = k \frac{[\text{ArH}]}{[\text{H}_2\text{O}]^n}$$

Агентом, непосредственно атакующим ароматическое ядро, является ион сульфония $^+\text{SO}_3\text{H}$, который образуется из серной кислоты по реакциям



Механизм сульфирования можно представить следующим образом:



Влияние заместителей при сульфировании аналогично другим реакциям электрофильного замещения в ароматическое ядро. Электронодонорные заместители активируют ядро и направляют заместители преимущественно в *o*- и *n*-положения. Так, толуол сульфируется в 5 раз быстрее бензола, при этом образуется 75 % *n*-, 20 % *o*- и 5 % *m*-изомера. Электроноакцепторные группы значительно дезактивируют ароматическое ядро, вследствие чего не удастся ввести в ядро сульфогруппу при действии серной кислоты.

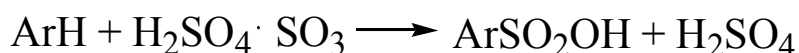
Ввиду обратимости реакции сульфирования серной кислотой и сильного снижения активности кислоты при ее разбавлении водой реакция обычно прекращается при достижении определенной концентрации кислоты. Это явление характеризуется величиной π -сульфирования. Она численно равна той концентрации SO_3 в отработанной серной кислоте, при которой сульфирование больше не идет. Значения этой величины получены экспериментально для различных углеводородов и они равны, например для бензола – 64, нафталина – 56, нитробензола – 82 и т. д. Зная величину π и концентрацию SO_3 в исходной кислоте, рассчитывают количество кислоты (X), необходимое для сульфирования 1 моля ароматического соединения по формуле

$$X = 80 \frac{100 - \pi}{a - \pi},$$

где 80 – молярная масса SO_3 ; a – концентрация SO_3 в исходной серной кислоте.

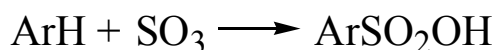
Ввиду невысокой активности серной кислоты как сульфлирующего агента процесс обычно проводят при температуре 80 – 100 °С (лучше 100 – 110 °С) с использованием высококонцентрированной серной кислоты вплоть до моногидрата. Для обеспечения необходимого массообмена применяют непрерывное интенсивное перемешивание.

Сульфирование олеумом протекает условно в две стадии. На первой стадии происходит взаимодействие избыточного триоксида серы с ароматическим углеводородом

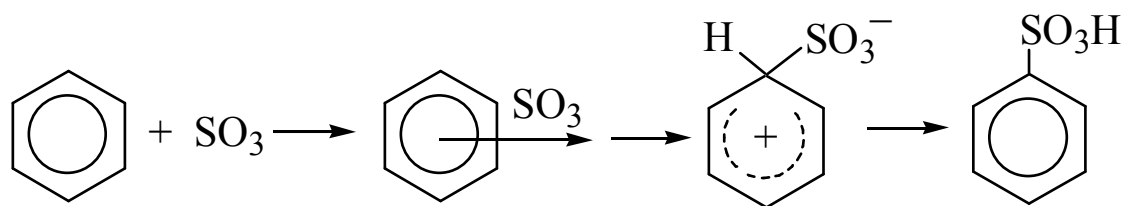


Эта реакция необратима и высоко экзотермична; тепловой эффект зависит от концентрации олеума и, например, для 20 %-ного составляет –180 кДж/моль. На второй стадии сульфирование идет с участием серной кислоты по указанным выше закономерностям. Суммарная картина зависит от избытка олеума по отношению к субстрату и его концентрации.

Сульфирование свободным серным ангидридом протекает необратимо; тепловой эффект реакции $\Delta H^\circ_{298} = -217$ кДж/моль.



Механизм состоит в электрофильной атаке углеводорода молекулой SO_3 через образование π - и σ -комплексов:



Реакция имеет первый порядок по углеводороду и SO_3 и протекает практически моментально (необходимо применять меры по сдерживанию). Вследствие высокой активности SO_3 при гетерогенных процессах, например при синтезе катионита на стиролдивинильной основе, скорость зависит от диффузионных факторов и в значительной степени от интенсивности перемешивания и отвода тепла. При использовании серного ангидрида вопреки теории о влиянии заместителей возможно введение второй сульфогруппы.

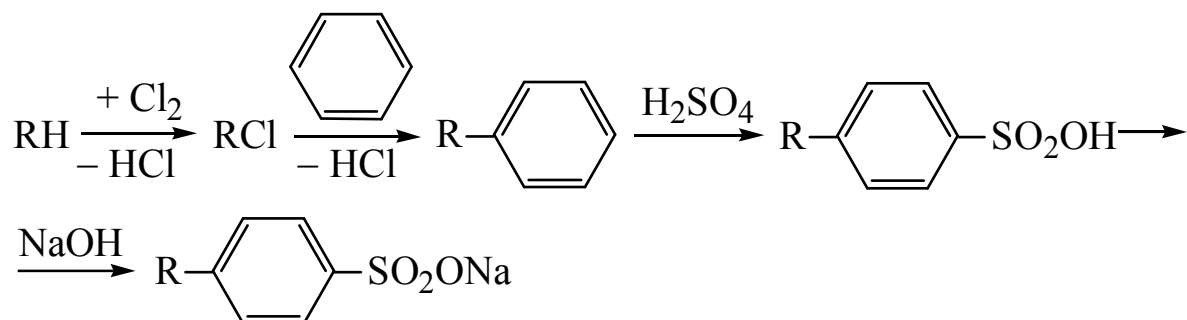
Производство ПАВ типа алкиларилсульфонатов

Алкиларилсульфонаты содержат алкильную группу, связанную с ароматическим кольцом, (гидрофобная часть) и гидрофильную сульфогруппу SO_2ONa . ПАВ этого типа можно получать сульфированием нефтяных фракций, содержащих алкилароматические углеводороды, или индивидуальных синтетических углеводородов. Нефтяные алкиларилсульфонаты получают обработкой нефтяных фракций олеумом. Ввиду разнообразного строения нефтяных углеводородов, получаемые продукты представляют собой сложную смесь. При этом они могут быть водо- или маслорастворимыми.

Нефтяные сульфонаты дешевле синтетических, но имеют более низкую поверхностную активность. Наличие неприятного запаха и неопределенного цвета ограничивает применение нефтяных сульфонатов для изготовления бытовых моющих средств. Чаще они применяются для технических целей: в качестве присадок, эмульгаторов, флотоагентов и др.

В настоящее время синтетические ПАВ производят главным образом путем алкилирования бензола, сульфирования алкилбензола и нейтрализации алкилбензолсульфокислоты едким натром.

Исследования показали, что поверхностно-активные свойства получаемых продуктов существенно зависят от строения алкильной группы. Лучшие результаты получены при использовании алкилбензолов с алкильной группой $\text{C}_{10} - \text{C}_{15}$. Для лучшего биохимического разложения необходимо, чтобы алкильная группа была минимально разветвленной. В качестве источника алкильной группы используют узкую керосиновую фракцию парафиновых нефтей, мягкий парафин, α -олефины. При использовании, например, парафинов процесс сводится к хлорированию, алкилированию, сульфированию и нейтрализации



Алкиларилсульфонаты – твердые кристаллические вещества. Синтетические алкиларилсульфонаты почти бесцветны и не имеют запаха. Это очень важно и удобно для их дальнейшего использования: изготовления моющих средств для стирки одежды, мытья посуды, тары, в том числе и в промышленных масштабах, для отбеливания химических волокон и др. При получении таких ПАВ предпочтение в качестве сульфорирующего агента отдается серному ангидриду или олеуму.

Сульфирование алкилбензолов олеумом проводят при температуре 45 – 55 °С. Продукт реакции характеризуется достаточно высокой вязкостью, и для ее снижения алкилбензолы на определенной стадии производства разбавляют некоторым количеством толуола (4 – 6 %). Толуол тоже сульфировается, и хотя толуолсульфонат натрия не обладает моющими свойствами, его наличие в композиции весьма полезно именно для снижения вязкости (повышения подвижности) и предотвращения слипаемости синтетических стиральных порошков, особенно когда в качестве моющей основы используют линейные алкилбензолсульфонаты натрия. В качестве примера рассмотрим технологию производства одного из сульфонолов (рис. 5.1).

В алкилатор 1 подают катализаторный комплекс, бензол и α -олефины (фракции 180 – 240 °С) в мольном соотношении 7,5 : 1. Реакция алкилирования протекает при 45 – 50 °С, атмосферном давлении и времени контакта 40 – 50 мин. Алкилат после отделения от катализаторного комплекса в отстойнике 2 и промывки водой и водной щелочью в аппарате 3 поступает в колонну 4, где отгоняется бензол. Кубовая жидкость поступает в колонну 5. С верха колонны отгоняется исходная фракция α -олефинов (180 – 240 °С), часть которой идет на орошение колонны 5, а остальное количество возвращается на стадию алкилирования.

Кубовая жидкость колонны 5 поступает в колонну 6, из верхней части которой отбирается целевая фракция алкилата (280 – 340 °С), направляемая на сульфирование. Кубовый остаток колонны 6 поступает в колонну 7, где с верха колонны отбирается фракция 340 – 500 °С, направляемая на получение высокомолекулярных сульфонатов, применяемых в качестве присадок к смазочным маслам, а также флотореагентов. С нижней части ко-

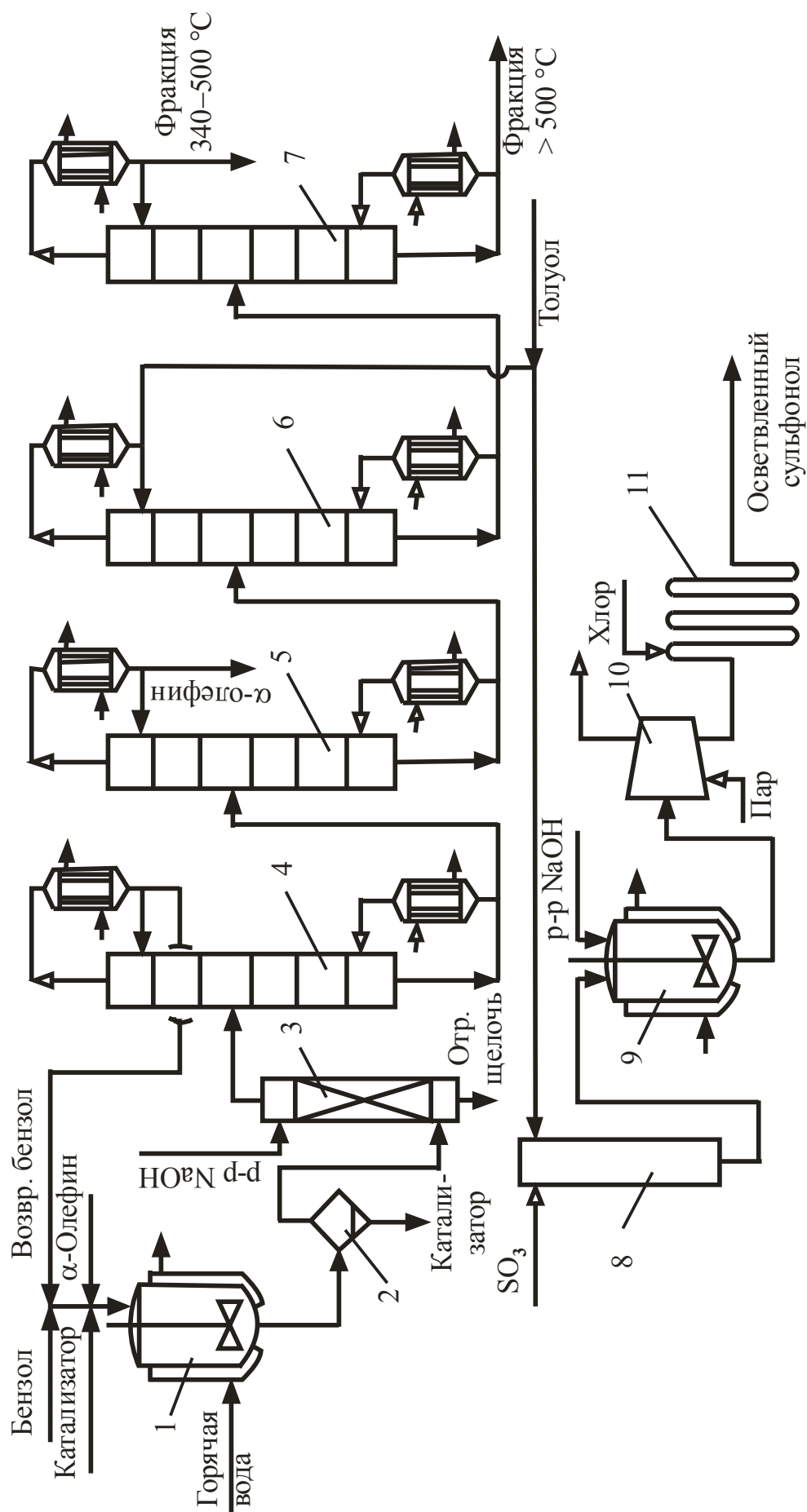


Рис. 5.1. Технологическая схема производства сульфенола:

1 – алкилятор; 2 – отстойник отработанного катализатора; 3 – промывной аппарат; 4, 5, 6, 7 – ректификационные колонны; 8 – сульфуратор; 9 – нейтрализатор; 10 – деаэрагор; 11 – установка для отбеливания

лонны 7 выходит фракция > 500 °С. К целевой фракции, выходящей из колонны 6, добавляют 4 – 6 % толуола и направляют на сульфирование в сульфуратор 8. Сульфирование проводят триоксидом серы, разбавленным инертным газом, при температуре 40 – 50 °С. Из сульфуратора продукты реакции направляют в нейтрализатор 9, куда подают раствор едкого натра. В процессе нейтрализации происходит насыщение нейтрализованного продукта воздухом, поэтому из аппарата 9 продукты поступают в деаэратор 10, где под действием насыщенного пара при 80 – 85 °С аэрированная паста сульфонола деаэрируется в 35 – 40 %-ный водный раствор, который удобно транспортировать и дозировать. Для осветления раствор сульфонола подвергают отбеливанию газообразным хлором в трубчатом аппарате 11. Образующийся гипохлорит натрия легко разлагается с выделением кислорода, за счет которого осуществляется эффективное отбеливание.

Товарный отбеленный раствор сульфонола НП-3 содержит 35 – 40 % натриевых солей алкилбензолсульфокислот, 2 – 3 % сульфата натрия, около 1 % неприсульфированных углеводородов, 4 – 4,5 % толуолсульфоната натрия, 0,006 % железа и воду.

Проведенные материальные расчеты действующего производства показали, что для получения 1 т сульфонола НП-3 расходуется 0,4 т бензола, 0,9 т фракции α -олефинов, 0,03 т хлорида алюминия, 0,27 т триоксида серы и 0,15 т едкого натра.

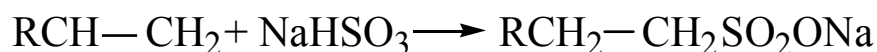
5.2. Сульфохлорирование и сульфоокисление

В отличие от олефинов и ароматических углеводородов парафины не сульфируются серной кислотой. Для получения алкилсульфокислот используют другие реакции, например:

– взаимодействие хлористых алкилов с сульфитом натрия

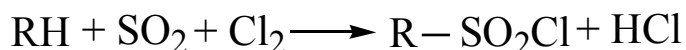


– радикально-цепное присоединение гидросульфита натрия к олефинам

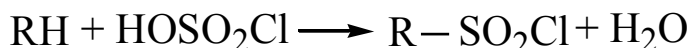


К сожалению, существуют серьезные препятствия к проведению этих реакций.

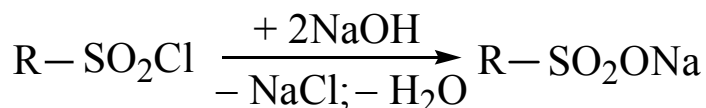
В этой связи наибольшее значение для получения алкилсульфоокислот имеют реакции сульфохлорирования и сульфопоксилирования. Реакция сульфохлорирования протекает при взаимодействии сернистого ангидрида и хлора с парафиновыми углеводородами



Аналогично реакция идет при использовании хлорсульфоновой кислоты

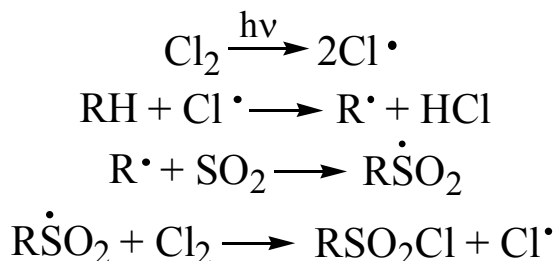


Путем сульфохлорирования парафинов получают ПАВ типа алкилсульфонатов. Для этого сульфохлориды действием водной щелочи переводят в соли сульфоокислот

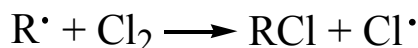


Реакция сульфохлорирования является сильно экзотермическим и необратимым процессом. Его осуществляют путем барботирования газообразных диоксида серы и хлора через жидкий исходный углеводород при облучении ультрафиолетовым светом.

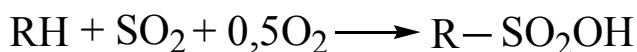
Механизм процесса радикально-цепной, включает следующие стадии:



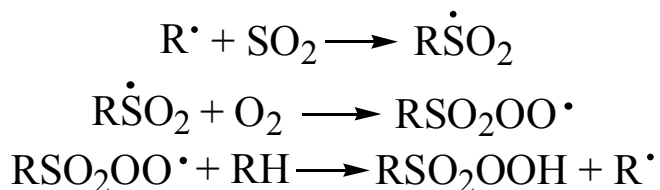
Во избежание ингибирования реакции используют высококонцентрированный хлор и исходное сырье без примесей серы. В качестве побочных продуктов образуются хлорпроизводные



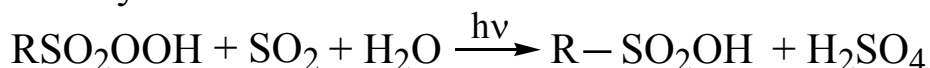
Сульфоокисление – это еще один способ получения алкилсульфоокислот. Реакция сульфоокисления



является необратимой и сильно экзотермической. Ускоряется под влиянием освещения или химических инициаторов радикально-цепных процессов. Механизм включает следующие стадии:



Образующийся сульфогидропероксид достаточно стабилен при температуре реакции и может являться конечным продуктом. Будучи сильным окислителем, под влиянием света и воды сульфогидропероксид окисляет SO_2 в серную кислоту, превращаясь в сульфокислоту



Этот метод получил название водно-светового. Процесс ведут при 25 – 30 °С в одну стадию при непрерывном облучении УФ-светом и экстракции водой серной и сульфокислот.

Алкилсульфонаты, полученные сульфохлорированием или сульфоокислением *n*-парафинов, представляют собой смеси изомерных продуктов, в которых группа SO_3Na занимает различные положения в углеродной цепи. Несмотря на хорошие моющие свойства и биоразлагаемость, эти соединения находят ограниченное применение в виде порошкообразных продуктов из-за высокой гигроскопичности. Однако они являются важными продуктами для получения жидких синтетических моющих композиций.

Технология получения алкилсульфонатов

В качестве примера рассмотрим одну из технологий производства алкилсульфонатов фотохимическим сульфохлорированием. Процесс осуществляют в колонных аппаратах, снабженных по всей высоте устройствами для облучения. Можно использовать аппарат барботажного типа, каскад реакторов или секционированную тарельчатую колонну.

Согласно технологической схеме (рис. 5.2) хлор, полученный испарением жидкого хлора, и газообразный SO_2 в 5 %-ном избытке подают в нижнюю часть сульфохлоратора 1 через распределительные трубы. Реагенты барботируют через слой жидкости, заполняющей колонну. Туда же вводят свежую и возвратную парафиновую фракцию.

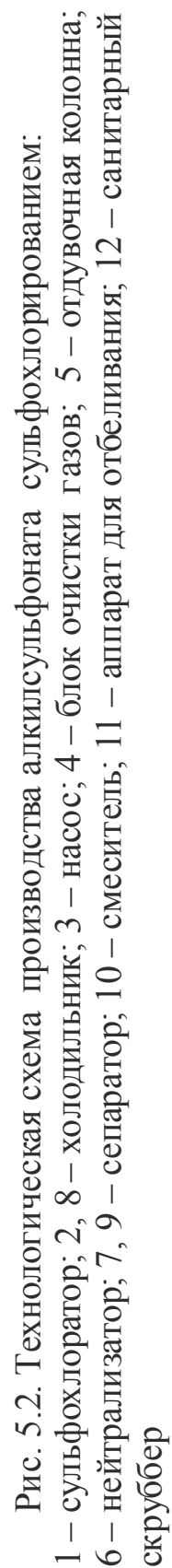


Рис. 5.2. Технологическая схема производства алкилсульфоната сульфохлорированием:

Тепло реакции снимается в выносном холодильнике 2, через который реакционную смесь прокачивают насосом 3. Отходящие из колонны газы состоят из хлороводорода и непревращенного диоксида серы. Они поступают в блок очистки газов 4, выполненный так же, как в процессах хлорирования. Здесь хлористый водород поглощается водой с получением концентрированной соляной кислоты, затем осуществляют санитарную очистку отходящих газов в щелочном скруббере. Реакционная масса из сульфохлоратора через боковой перелив поступает в отдувочный аппарат 5, где из нее потоком воздуха удаляют растворившиеся хлористый водород и диоксид серы.

Затем смесь нейтрализуют водной щелочью при температуре около 100 °С в аппарате 6 и отстаивают в сепараторе 7. Верхний слой, содержащий непревращенные углеводороды и небольшое количество хлоралканов, насосом возвращают на сульфохлорирование. Водный раствор, собирающийся в нижней части сепаратора 7, охлаждают в холодильнике 8 до 5 – 10 °С и отстаивают в сепараторе 9. При указанной температуре и определенном количестве воды в смеси происходит «высаливание» алкилсульфонатов из раствора, и они собираются сверху в виде клейстера. Нижний слой водного раствора NaCl (рассол) еще содержит около 20 % алкилсульфонатов, которые экстрагируют спиртом.

Клейстер алкилсульфонатов из сепаратора 9 в смесителе 10 разбавляют водой до 20 %-ной концентрации и отбеливают хлором в колонне 11. Раствор поступает затем на вакуум-выпаривание, в результате чего получают готовый продукт в виде 50 – 60 %-ного раствора алкилсульфонатов в воде.

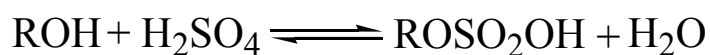
5.3. Сульфатирование

Реакциями сульфатирования называют реакции взаимодействия сульфатирующего агента со спиртами и олефинами, в результате которых образуются алкилсерные кислоты. В зависимости от природы субстрата получают первичные алкилсерные кислоты ($\text{RCH}_2\text{--O--SO}_2\text{OH}$) или вторичные ($\text{R}_2\text{CH--O--SO}_2\text{OH}$). Первичные получают сульфатированием первичных высших спиртов, вторичные – взаимодействием сульфатирующего реагента с

α -олефинами или вторичными высшими спиртами. Сульфатирование представляет собой частный случай реакции этерификации, однако ряд особенностей, о чем было сказано, сближает их с реакциями сульфирования.

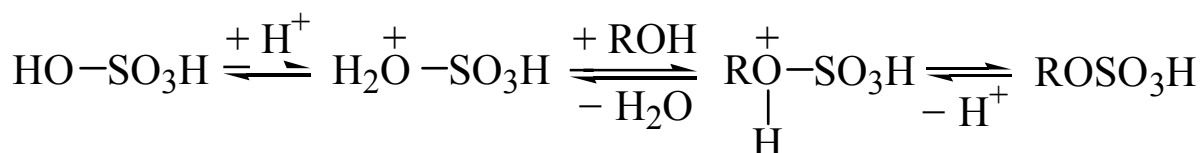
Сульфатирование применяют главным образом для получения ПАВ типа алкилсульфатов. По масштабам производства алкилсульфаты занимают второе место после алкиларилсульфонатов для получения анионных синтетических моющих веществ. Они характеризуются целым рядом достоинств, в частности, хорошими моющими свойствами, высокой биохимической окисляемостью. В настоящее время на долю этих продуктов приходится около 25 % всех моющих средств.

Взаимодействие спиртов с серной кислотой представляет собой обратимую реакцию этерификации



Реакция сильно экзотермична главным образом из-за тепла, выделяющегося при растворении серной кислоты в спирте и разбавлении ее образующейся водой. Для повышения равновесной степени превращения спирта применяют концентрированную кислоту (98–100 %) в избытке по отношению к спирту (2 : 1). При этих условиях выход первичных алкилсульфатов достигает 80–90 %. С этой же целью можно в ходе процесса отгонять воду с помощью добавочного компонента, образующего с водой азеотропную смесь, например CCl_4 .

Механизм сульфатирования спиртов серной кислотой аналогичен рассмотренным реакциям этерификации. При этом кислота выполняет одновременно роль и реагента, и катализатора:



Наиболее медленной стадией является атака протонированной кислоты молекулой спирта. Этому механизму соответствует кинетическое уравнение

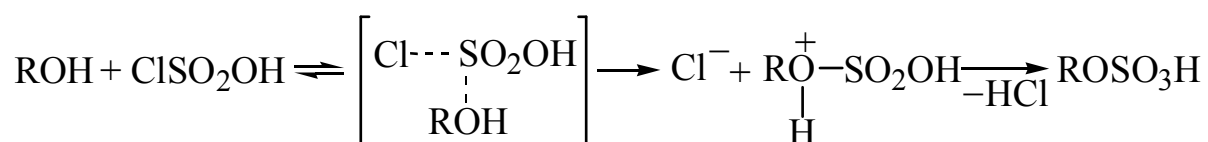
$$r = kh_0\{[\text{H}_2\text{SO}_4][\text{ROH}] - \frac{1}{K}[\text{ROSO}_3\text{H}][\text{H}_2\text{O}]\},$$

где k – константа скорости прямой реакции; h_0 – кислотность среды; K – константа равновесия.

Сульфатирование серной кислотой протекает сравнительно медленно (время реакции 1 – 3 ч) и тормозится образующейся водой. Для подавления нежелательных побочных реакций процесс проводят при температуре 20 – 40 °С. Реакционная способность первичных спиртов в реакциях сульфатирования на порядок выше, чем вторичных.

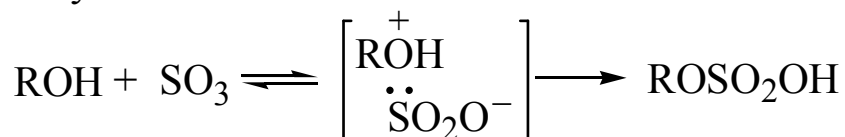
При сульфатировании может получаться ряд побочных продуктов: за счет дегидратирующего действия серной кислоты из спирта образуются олефины, выход которых растет для вторичных и особенно третичных спиртов. Впрочем, в условиях процесса эта реакция маловероятна. Из-за окисляющего влияния серной кислоты образуются альдегиды и кетоны, способные к дальнейшему осмолению и конденсации. Поскольку образование олефинов и карбонильных соединений растет с повышением температуры, то ее ограничивают на уровне, как сказано, 20 – 40 °С.

Значительное применение для сульфатирования спиртов нашла хлорсульфоновая кислота, обладающая очень 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:



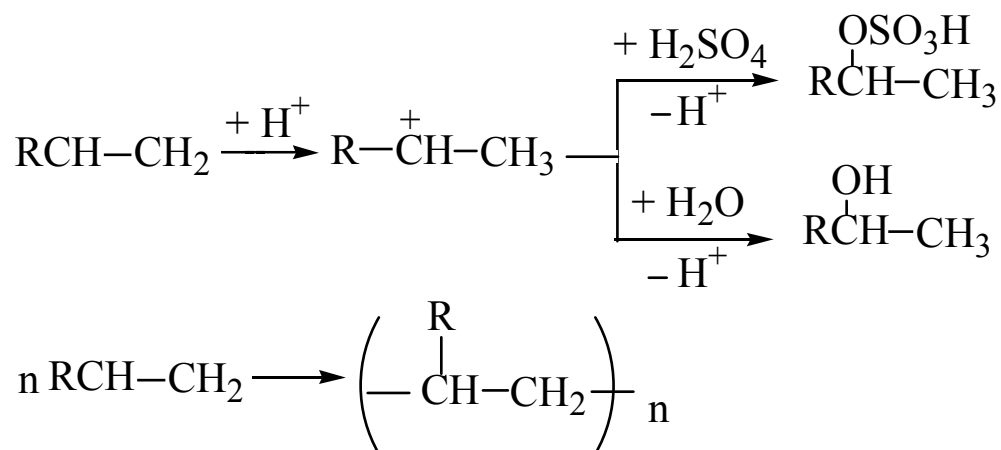
Сульфатирование хлорсульфоновой кислотой протекает почти с теоретическим выходом.

Большое применение в качестве сульфатирующего агента имеет серный ангидрид. Его электрофильные свойства обусловлены наличием вакантных орбиталей на атоме серы, в результате чего происходит взаимодействие ангидрида с кислородным атомом спирта с образованием комплекса, переходящего в алкилсерную кислоту:



Реакция протекает мгновенно и лимитируется диффузией серного ангидрида. В ходе реакции выделяется большое количество тепла, что способствует образованию местных перегревов и побочных продуктов (олефинов, карбонильных соединений, смол), ухудшающих качество целевого продукта. Поэтому при использовании триоксида серы его разбавляют инертным газом и применяют интенсивное перемешивание.

Присоединение серной кислоты к олефинам происходит по правилу Марковникова, в результате чего из α -олефинов образуются вторичные алкилсульфаты. В качестве побочных продуктов могут образовываться олигомеры, полимеры и, при наличии в серной кислоте воды, спирт и простой эфир. Реакция протекает через промежуточное образование карбкатиона по схеме:



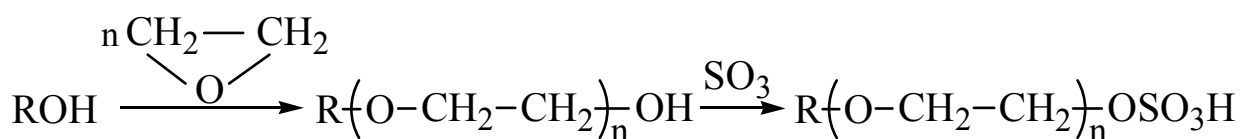
На практике с целью снижения роли побочных реакций сульфатирование ведут при мольном соотношении олефин : серная кислота близким к 1 : 1, температуре 0 – 40 °С с применением 92 – 93 %-ной серной кислоты (купоросное масло) при продолжительности до 1 ч. Олефины нерастворимы в кислоте, поэтому для их перевода в кислотную фазу требуется интенсивное перемешивание, которое осуществляется в центробежном насосе, где исходные олефины смешиваются с кислотой, или в реакторах специальной конструкции, например, с турбинной мешалкой и др.

В настоящее время в промышленности применяются роторные (пленочные) реакторы с вращающимися дисками или каскадные с вращающимися турбинами на вертикальном валу. В нашей стране используются преимущественно роторные реакторы.

Технология сульфатирования

ПАВ типа алкилсульфатов можно разделить на три главные группы:

- первичные алкилсульфаты, получаемые из первичных спиртов с линейной углеродной цепью;
- вторичные алкилсульфаты, получаемые из олефинов линейного строения;
- эфиросульфаты, получаемые сульфатированием продуктов присоединения 2 – 3 молекул оксида этилена к спиртам и т. д.



Поверхностно-активные свойства алкилсульфатов зависят от строения и длины алкильной группы, а также от положения сульфатного остатка в ней. Эти свойства существенно снижаются при разветвлении углеродной цепи. Что касается сульфатного остатка, то максимальная моющая способность наблюдается у алкилсульфатов с концевым положением сульфозфирной группы, т. е. у первичных, и постепенно уменьшается по мере удаления функциональной группы от конца молекулы.

В качестве примера рассмотрим технологию сульфатирования спиртов серным ангидридом (рис. 5.3). Этот процесс имеет большее распространение в промышленности. Главная трудность в его реализации – очень высокая скорость и большой тепловой эффект. Для предотвращения нежелательных последствий серный ангидрид разбавляют воздухом до концентрации 4 – 7 % (об.).

В пленочный реактор 1 непрерывно подают спирт, воздух и пары SO_3 , разбавленные воздухом. Отходящие из реактора 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 едкого натра в аппарате 4, снабженном мешалкой и выносным холодильником 5, через который продукт прокачивается насосом. Температура при нейтрализации не должна превышать 60 °С. Частично нейтрализованный продукт поступает в аппарат 6, где

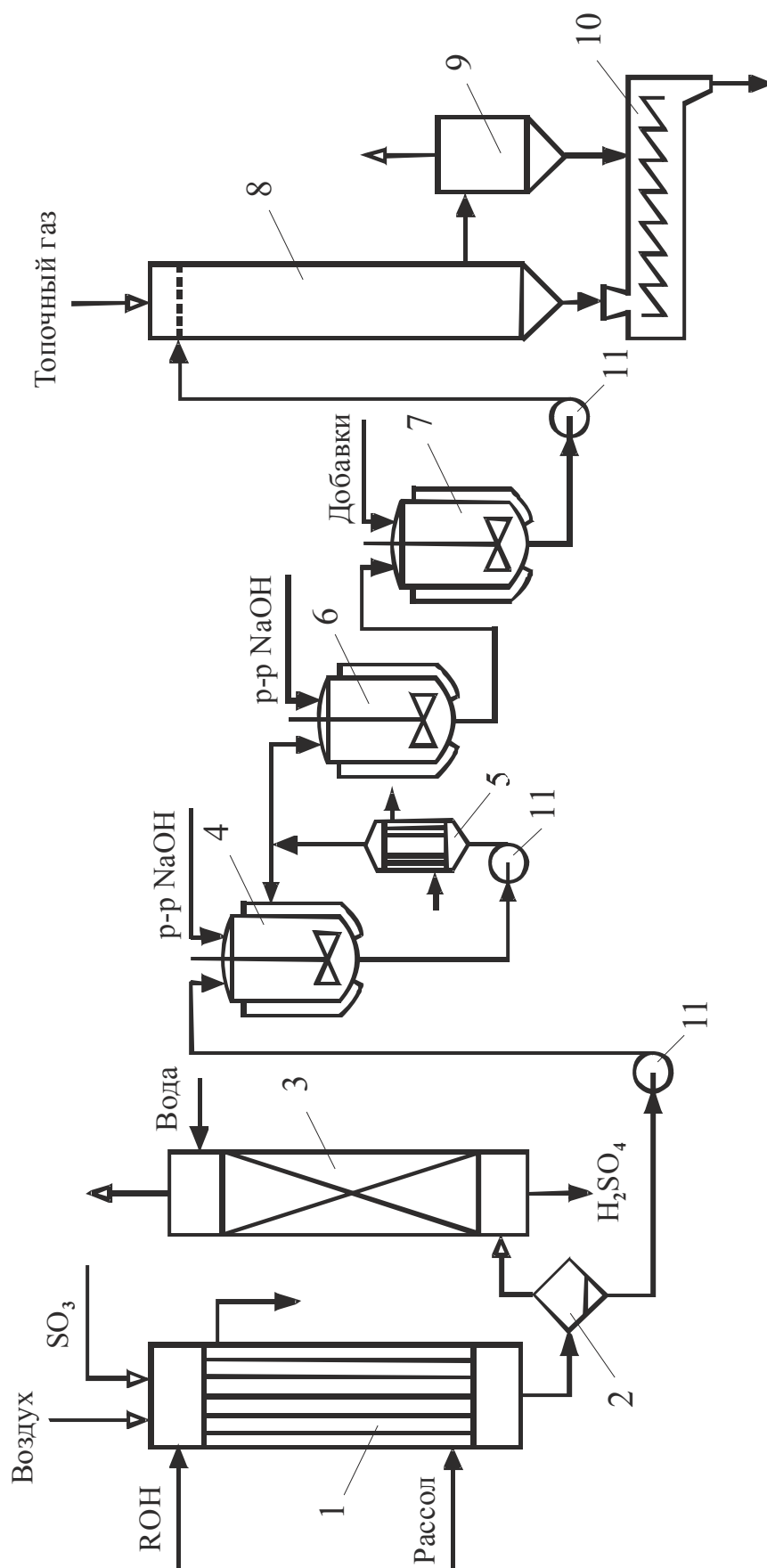


Рис. 5.3. Технологическая схема производства моющего средства на основе алкилсульфата:

1 – реактор; 2 – сепаратор; 3 – абсорбер; 4, 6 – нейтрализаторы; 5 – холодильник; 7 – смеситель; 8 – распылительная сушилка; 9 – циклон; 10 – шнек; 11 – насосы

при постоянном перемешивании проводят более глубокую нейтрализацию щелочью низкой концентрации до рН 7.

Нейтральная масса, содержащая алкилсульфат и воду, поступает в смеситель 7, где к ней добавляют другие компоненты моющего средства. Эту смесь насосом подают в распылительную сушилку 8, впрыскивая ее через специальные сопла в поток горячего топочного газа. Уносимые газом твердые частицы улавливаются в циклоне 9. Порошкообразное моющее средство из циклона 9 и низа колонны с помощью шнека 10 транспортируют на расфасовку.

6. ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ

В органической химии под реакциями окисления понимают реакции, связанные с введением в органическую молекулу атома кислорода. Как и в других химических реакциях, органические соединения при окислении различаются своей реакционной способностью. Это обусловлено, прежде всего, различной прочностью С–Н-связей. Большей реакционной способностью обладают С–Н-связи третичных атомов углерода по сравнению с первичными и вторичными. Заметно ослаблены С–Н-связи альдегидной группы, α -С–Н-связи спиртов, кетонов, карбоновых кислот.

Промежуточными молекулярными продуктами большинства реакций окисления являются гидропероксиды (ROOH). Изучение строения образующихся при окислении пероксидных соединений показало, что углеводородный остаток в гидропероксиде сохраняется таким же, как и в исходном углеводороде.

В 1927 г. немецкий исследователь Бекстрем при фотохимическом окислении альдегидов экспериментально доказал радикально-цепной механизм окисления. Дальнейшие исследования подтвердили этот вывод. На цепной характер процессов окисления органических соединений указывают следующие экспериментальные данные:

- скорость окисления сильно увеличивается под действием соединений, легко распадающихся в условиях реакции на свободные радикалы (инициаторов);

– окисление в жидкой фазе стимулируется светом, причем квантовый выход при фотохимическом окислении намного больше единицы (квантовый выход – число прореагировавших молекул на один поглощенный квант света);

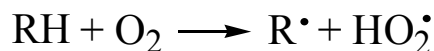
– наблюдается эффект фотохимического последствия, при котором после отключения источника света реакция продолжается еще некоторый период (время развития цепи);

– окисление стимулируется ионизирующим излучением (α -частицы, рентгеновские лучи и т. д.);

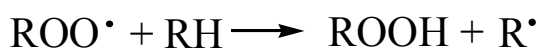
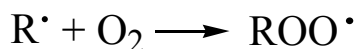
– при добавках небольших количеств ингибиторов скорость цепного окисления резко затормаживается. Это связано с тем, что молекула ингибитора вступает в реакцию со свободными радикалами, снижая тем самым скорость процесса.

Механизм окисления в жидкой фазе включает следующие стадии:

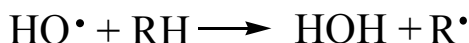
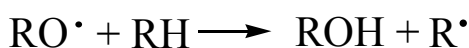
– зарождение цепи



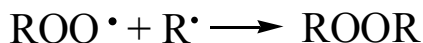
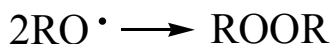
– развитие цепи



– вырожденное разветвление

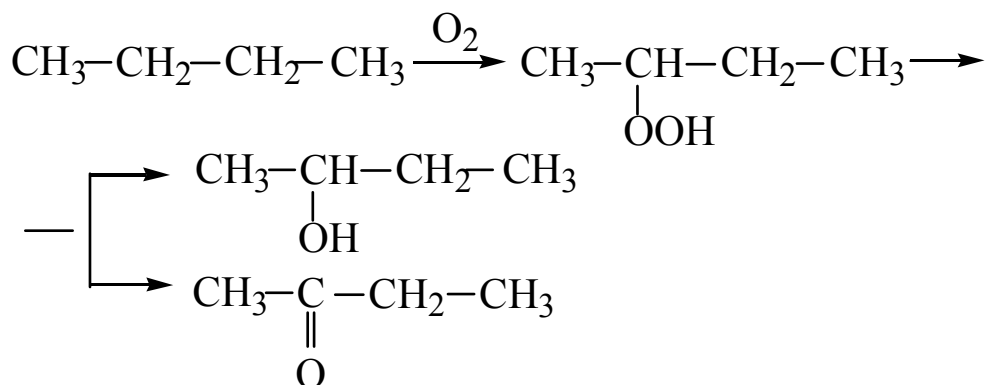


– обрыв цепи

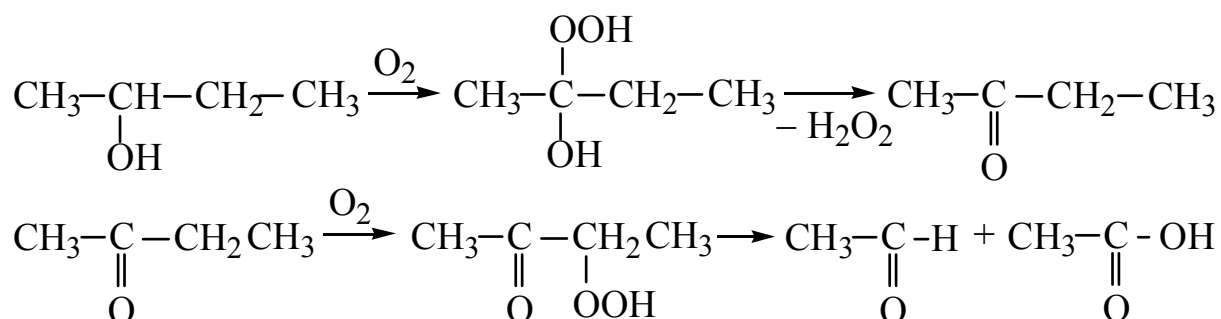


Отмечается, что гидропероксиды легко разлагаются благодаря наличию в них связи O–O, энергия разрыва которой составляет всего 7 – 8 кДж/моль.

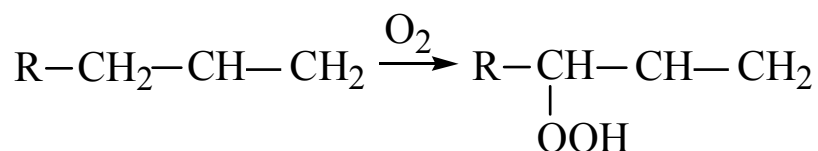
В случае окисления *n*-парафинов образуются вторичные гидропероксиды, которые при разложении дают вторичные спирты и кетоны:



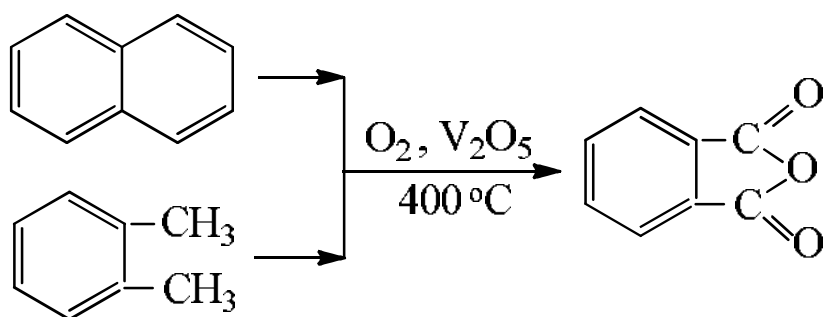
Дальнейшее окисление спиртов и кетонов протекает по ослабленным С–Н-связям с промежуточным образованием соответствующих гидропероксидов:



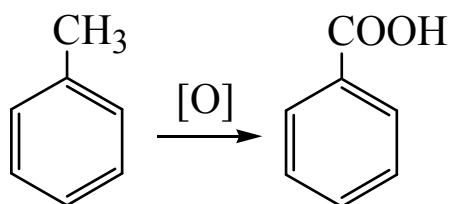
Непредельные углеводороды окисляются с большой легкостью благодаря наличию ослабленных С–Н-связей в α-положении к двойной связи:



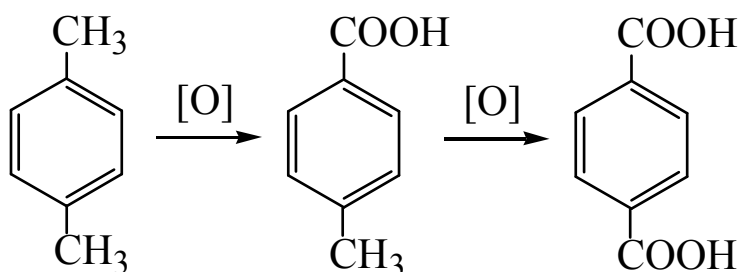
Окислению также подвергаются ароматические углеводороды. При этом ароматические углеводороды, лишенные боковых цепей, окисляются лишь при высоких температурах в присутствии специфических катализаторов:



Окисление замещенных ароматических углеводородов идет в боковую цепь и требует более низких температур. Так, например, из толуола легко образуется бензойная кислота



Сложнее идет реакция с ксилолами, так как окислению второй метильной группы препятствует карбоксильная группа, поэтому приходится принимать определенные меры, например, этерифицировать первую карбоксильную группу

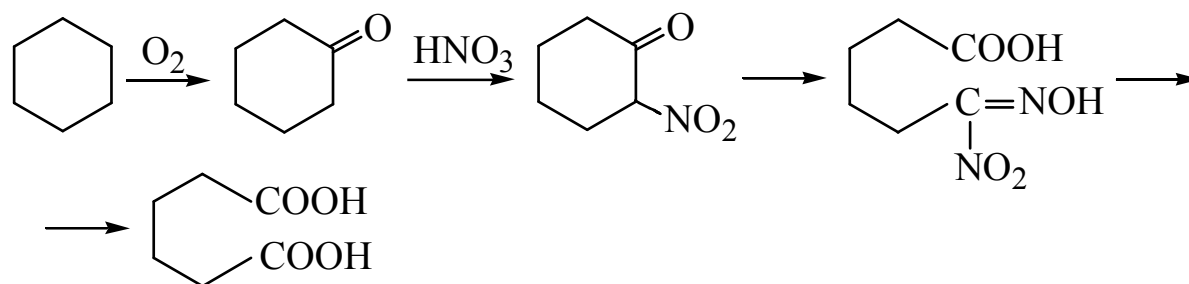


В качестве окислителя во многих случаях используют кислород воздуха. Реакция окисления кислородом воздуха имеет ряд преимуществ: доступность и дешевизна окислителя, мягкие условия, малая коррозионная активность по отношению к аппаратуре. Существенным недостатком является низкая селективность этих процессов. Так, при окислении парафинов наряду с кислотами образуются бифункциональные производные (дикетоны, кетоспирты и др.), сложные эфиры и другие побочные продукты. Поэтому при изучении окислительных процессов уделяют внимание поиску методов, обеспечивающих повышение селективности этих процессов. Прежде всего, они основаны на применении каталитических систем, в том числе содержащих соединения металлов переменной валентности, и других окисляющих агентов.

В связи с этим большое значение имеют реакции, основанные на применении окислителей, содержащих активный кислород. Эти окислители в оптимальных условиях реакции действуют селективно. К ним относятся азотная кислота, перманганат калия, хромовая смесь, пероксид водорода и др. Хорошими окислителя-

ми являются органические пероксидные соединения и гидропероксиды.

Среди реакций окисления, реализуемых в промышленности, представляет интерес двухстадийный процесс получения адипиновой кислоты из циклогексана. Сначала окисляют циклогексан кислородом воздуха при температуре 140 – 160 °С в присутствии нафтената кобальта и выделяют циклогексанон. Далее проводят окисление циклогексанона азотной кислотой при 70 – 110 °С до адипиновой кислоты. Эта сложная по механизму реакция включает образование в качестве промежуточных продуктов азотсодержащих веществ, из которых наиболее важной является карбоксинитроновая кислота, гидролизующаяся в кислой среде в адипиновую кислоту:



Перманганат калия в качестве окислителя широко используется в лабораторных синтезах, а также в фармацевтической и, в частности, витаминной промышленности.

Принципиально процессы окисления можно осуществлять как в газовой, так и в жидкой фазе. Многие известные окислительные процессы основаны на газофазном каталитическом окислении углеводородов. Эти процессы хорошо изучены и используются в промышленности основного органического синтеза для производства формальдегида, оксида этилена, акролеина, акриловой кислоты, малеинового и фталевого ангидрида и других ценных веществ.

Последние десятилетия большое развитие получили исследования в области жидкофазных процессов окисления и создание производств на их основе. Окисление в жидкой фазе по сравнению с газофазным характеризуется рядом преимуществ:

- высокой скоростью окислительных превращений при сравнительно низких температурах (100 – 200 °С) и бóльшей селективностью;

- возможностью повышения выхода целевых продуктов снижением конверсии сырья либо разбавлением реакционной среды подходящим растворителем;
- легкостью отвода тепла реакции и более простым регулированием температуры;
- возможностью использования концентрированных углеводородных смесей без опасения создания взрывоопасной ситуации.

6.1. Окисление парафиновых углеводородов

В нашей стране до 50-х гг. XX века около половины производимых растительных масел расходовалось на выработку технических продуктов: мыла, олифы, лаков и эмалей, различных смазок и т. д. Особенно большое количество пищевых жиров потреблялось для получения высших жирных кислот – основного компонента мыла. Современный уровень науки и техники позволяет использовать для этих целей нефтяное сырье. Заменителем натуральных жиров при производстве, например, мыла, являются синтетические жирные кислоты (СЖК), получаемые на многих нефтеперерабатывающих предприятиях в городах Омске, Ангарске, Нижневартовске и др. СЖК применяются также для получения пластификаторов, стабилизаторов, эмульгаторов и т. д.

Производство СЖК основано на жидкофазном окислении твердых парафиновых углеводородов кислородом воздуха в присутствии катализаторов или инициаторов. При этом образуется смесь карбоновых кислот от муравьиной до кислоты с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном парафине.

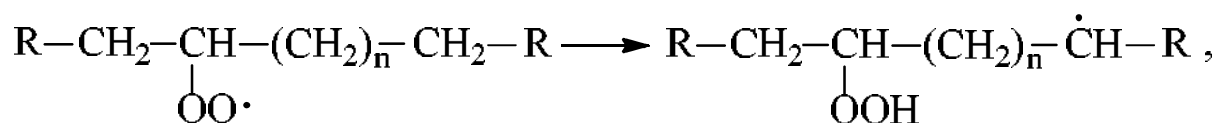
СЖК в промышленности разделяют на фракции. Выход отдельных фракций кислот зависит от состава и строения парафинов, применяемого катализатора, условий окисления. Фракция $C_5 - C_6$ в виде бутиловых и этиловых эфиров используется в парфюмерии, на основе натриевых солей этих кислот готовят смазки, обладающие низкой температурой застывания, ингибиторы коррозии. Из фракции $C_6 - C_8$ получают первичные спирты, на основе которых готовят пластификаторы для пластмасс. Фракция $C_{10} - C_{16}$ применяется в лакокрасочной промышленности. Более широкая фракция $C_{10} - C_{20}$ предназначена для мыловарения и по-

лучения первичных спиртов, на основе которых производят синтетические моющие средства. При этом фракцию $C_{10} - C_{16}$ используют для получения туалетного мыла, а фракцию $C_{17} - C_{20}$ – хозяйственного. Таким образом, области применения СЖК довольно широки.

Сырьем для промышленного получения СЖК является очищенный нефтяной белый парафин. Кроме твердого парафина, имеющего температуру плавления $52 - 64\text{ }^{\circ}\text{C}$, применяют более мягкие парафины с температурой плавления $40 - 48\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также жидкие с температурой плавления $24 - 26\text{ }^{\circ}\text{C}$. Окисление проводят при температуре $100 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

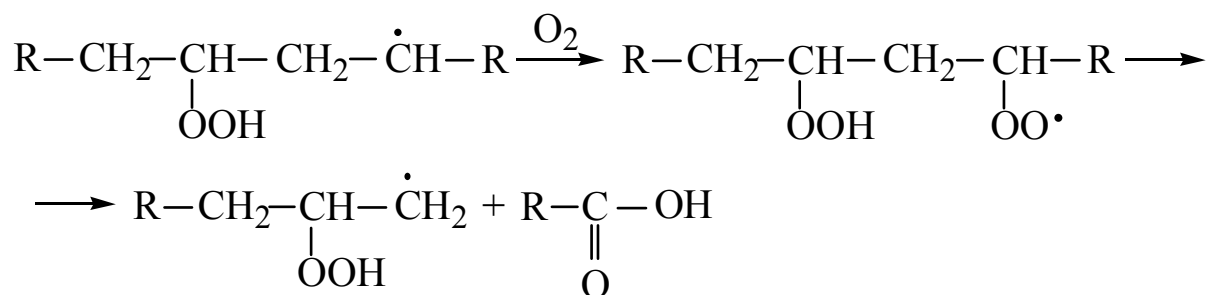
Согласно уже рассмотренному механизму окисления, в молекуле *n*-парафина окисляются в основном вторичные С–Н-связи; образующийся вторичный пероксидный радикал отрывает атом водорода от молекулы исходного парафина, превращаясь в гидропероксид.

Возможна и внутримолекулярная изомеризация



где $n = 1, 2$.

Наиболее легко отрывается атом водорода в β - и γ -положениях к пероксидной группе. Внутримолекулярные реакции могут приводить к образованию продуктов непосредственно из пероксидных радикалов, минуя стадию образования гидропероксида:



Установлено, что именно таким путем образуется до 80 % карбоновых кислот при некатализируемом процессе и 55 – 65 % при катализируемом окислении парафинов.

Поскольку в молекуле парафина окислению подвергаются все метиленовые группы, то спирты и кетоны, получаемые в ходе реакции, представляют собой смесь всевозможных изомеров. Кроме того, возможно образование оксида и диоксида углерода (до 20 % от количества окисленного сырья) за счет протекания побочных реакций декарбоксилирования и декарбонилирования.

При повышении температуры скорость процесса возрастает. Так, глубина превращения 30 – 35 % при 80 °С достигается за 110 часов, при 100 °С – за 38 часов, при 110 °С – за 24 часа. С ростом температуры возможен переход реакции в диффузионную область, поэтому большое значение приобретает гидродинамический режим в реакторе. Скорость жидкофазного окисления зависит не только от температуры, но и от концентрации катализатора, парциального давления кислорода, скорости газа-окислителя и др. От перечисленных факторов зависит и состав продуктов реакции.

С учетом этого был разработан процесс жидкофазного окисления парафинов со следующими показателями: глубина окисления не более 30 – 35 % с рециклом; в начале процесса поддерживают температуру 125 – 130 °С, а затем снижают до 105 – 110 °С; окисление ведут при атмосферном давлении, барботируя воздух через большое количество мелких отверстий. Применение избытка воздуха способствует интенсивной турбулизации реакционной массы. Продолжительность окисления парафинов в этих условиях 15 – 20 часов.

Технологическая схема процесса получения СЖК представлена на рис. 6.1.

Свежий парафин и продукт со стадии разделения (так называемые неомыляемые-I) в соотношении 1 : 2 и катализатор смешивают в аппарате 1. Шихту подают на окисление в колонну 2, работающую периодически. Колонна выполнена из алюминия или легированной стали, имеет рубашку для обогрева и распределительное устройство для подачи воздуха. Газ, выходящий из верхней части колонны, промывают водой в аппарате 3 для поглощения низших кислот, очищают от примесей дожиганием в печи 4 и сбрасывают в атмосферу.

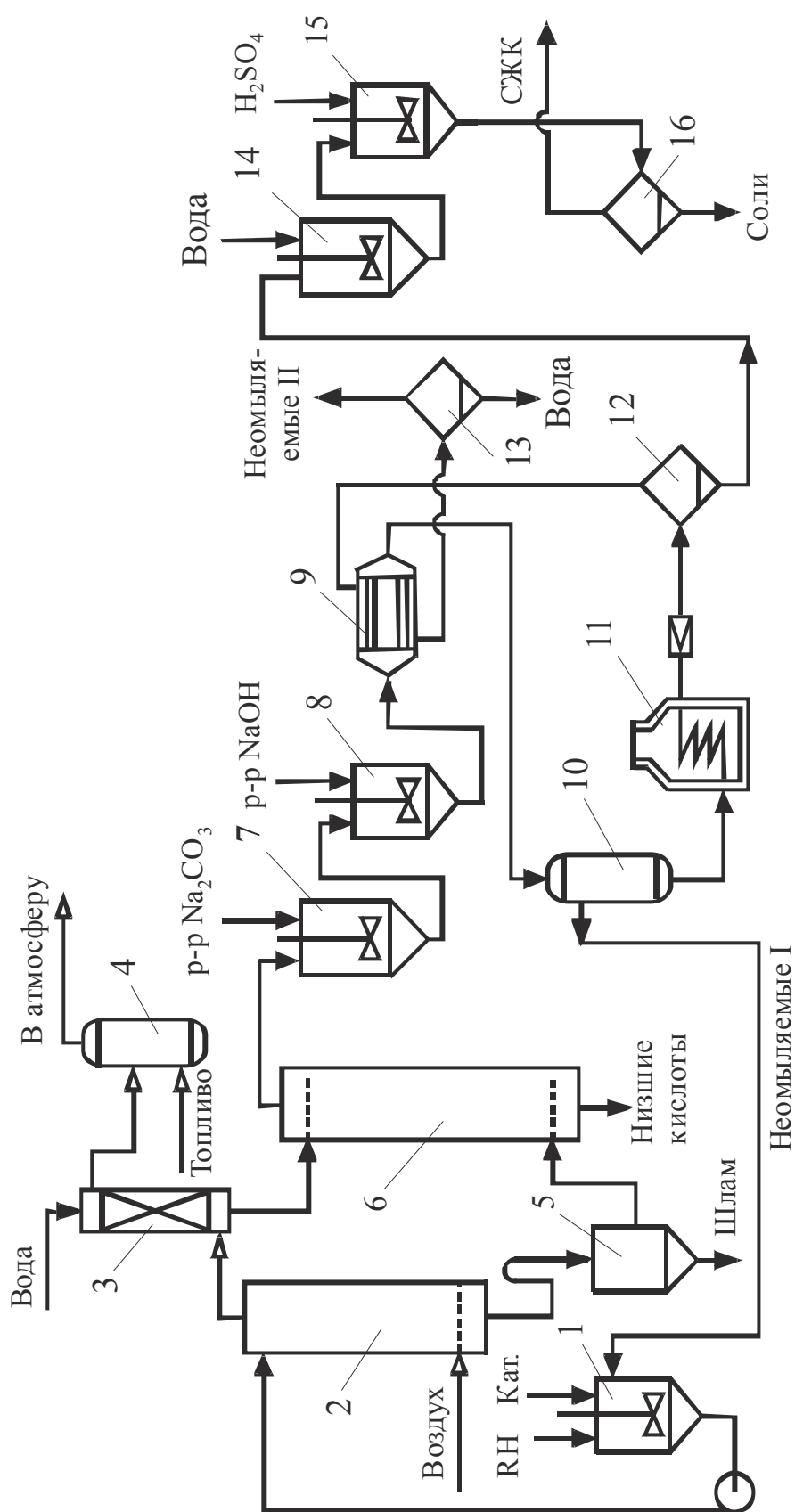


Рис. 6.1. Технологическая схема производства СЖК окислением твердых парафинов:

1 – смеситель; 2 – колонна окисления; 3, 6 – промывные колонны; 4 – печь дожигания; 5 – отстойник; 7, 8 – омылители; 9 – теплообменник; 10 – автоклав; 11 – теплообменник; 12, 13, 16 – сепараторы; 14, 15 – аппараты с мешалками

После завершения реакции оксидат охлаждают до 80 – 90 °С и направляют в отстойник 5, где отделяют катализаторный шлам, из которого в дальнейшем регенерируют катализатор.

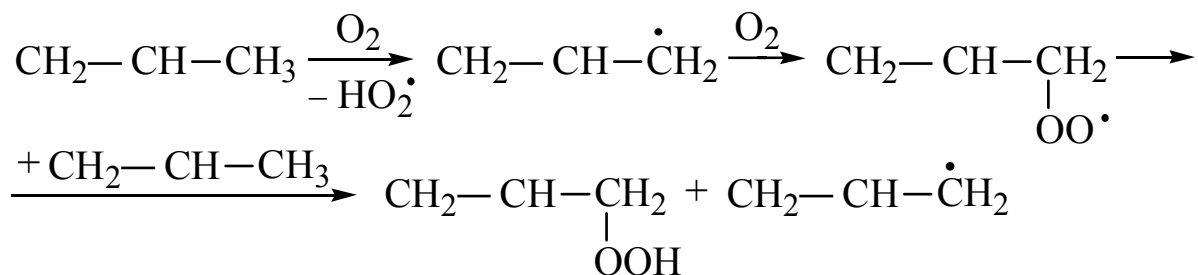
В колонне 6 водой, вытекающей из колонны 3, отмывают оксидат от низших водорастворимых кислот. Затем его обрабатывают водным раствором соды в омылителе 7, переводя свободные кислоты в натриевые соли. В омылителе 8 водным раствором щелочи проводят гидролиз сложных эфиров. Омыление трудно гидролизуемых веществ завершается в теплообменнике 9 и под давлением 2 МПа автоклаве 10 при 180 °С. В автоклаве отделяют водный раствор солей карбоновых кислот от неомыляемых-I, которые возвращают на приготовление исходной шихты. Мыло из автоклава 10 еще содержит неомыляемые-I. Их отгоняют при высокой температуре с целью улучшения качества кислот. Для этого мыло нагревают в трубчатой печи 11 до 320 – 340 °С и редуцируют смесь, отделяя пары летучих веществ в сепараторе 12. После конденсации паров в теплообменнике 9 конденсат разделяют в сепараторе 12 на водную и органическую фазы. Органическая фаза представляет собой так называемые неомыляемые-II. Она возвращается на окисление или поступает на выделение из нее спиртов.

Мыло из сепаратора 12 смешивают с водой в аппарате 14, обрабатывают серной кислотой в аппарате 15 и в сепараторе 16 отделяют свободные кислоты от солей.

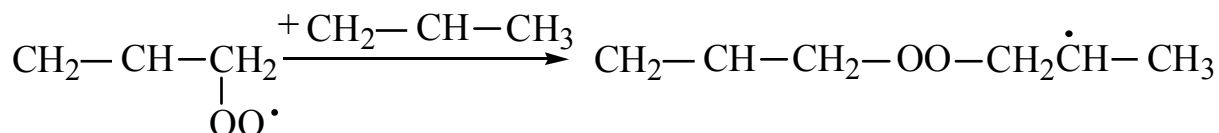
Соли сбрасывают в КХЗС или каким-либо образом утилизируют, а свободные кислоты направляют на ректификацию с отбором фракции $C_5 - C_6$, $C_7 - C_9$, $C_{10} - C_{16}$ и $C_{17} - C_{20}$.

6.2. Окисление олефинов

Окисление олефинов имеет свои особенности, связанные с влиянием на ход процесса двойной связи. Механизм жидкофазного окисления непредельных соединений во многом аналогичен радикально-цепному механизму окисления парафинов. Первичное присоединение кислорода происходит в α -положение к двойной связи, что объясняется легкостью отрыва атома водорода именно в этом положении. Первичными молекулярными продуктами являются аллильные гидропероксиды:

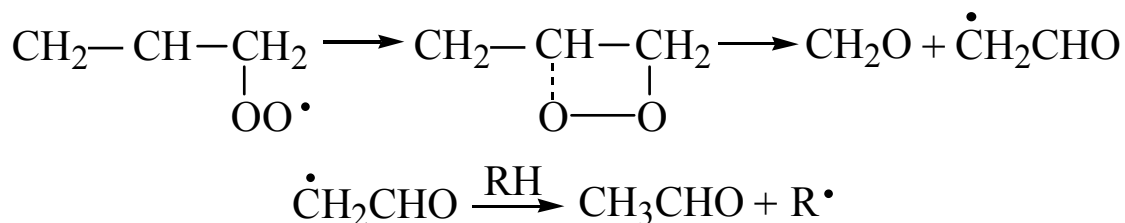


При низкотемпературном окислении некоторых олефинов гидропероксид может быть единственным промежуточным продуктом. Однако для многих олефинов количество поглощенного кислорода заметно превышает количество накопившегося гидропероксида уже на ранних стадиях процесса, что свидетельствует о том, что параллельно с гидропероксидом образуются и другие продукты. Пероксидные радикалы способны не только отрывать атомы водорода от субстрата (реакция замещения), но и присоединяться по двойной связи (реакция присоединения)



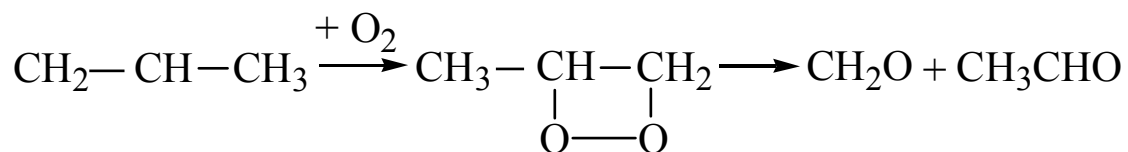
Конкуренция реакций замещения и присоединения является основным фактором, определяющим скорость и состав продуктов окисления олефина.

Изучение кинетики и состава продуктов окисления пропилена позволило установить общие закономерности жидкофазного окисления олефинов. При окислении в металлических реакторах пероксидные радикалы подвергаются изомеризации и мономолекулярному распаду, в результате чего образуются муравьиный и уксусный альдегиды:



В свою очередь альдегиды с большой скоростью окисляются в соответствующие кислоты. Изомеризация и мономолекулярный распад пероксидных радикалов происходит в основном на металлической поверхности реактора.

При проведении процесса в реакторах из стекла (эмалированных) или фторопласта альдегиды образуются по другому механизму, связанному с присоединением кислорода по месту двойной связи и распадом циклического гидропероксида:



Технологически окисление можно проводить в газовой и жидкой фазе, используя в качестве окислителя молекулярный кислород или кислород воздуха.

Продукты окисления олефинов широко применяются в промышленности органического синтеза в качестве полупродуктов и в производстве полимерных материалов. Наибольшее распространение получили производства оксида этилена, оксида пропилена, акролеина и метакролеина, акриловой и метакриловой кислот.

В качестве примера рассмотрим технологию получения оксида этилена. Оксид этилена в нормальных условиях – газ (температура кипения 10,7 °С); полностью смешивается с водой. С воздухом образует взрывоопасную смесь в пределах 3 – 80 % (об.), токсичен. Оксид этилена является одним из важнейших промежуточных продуктов органического синтеза. Его производят в крупных масштабах и широко применяют для синтеза этиленгликоля, этаноламинов и др. Следует отметить, что долгое время этот продукт производили хлоргидринным методом (см. разд. 4.3), однако метод прямого окисления (эпоксидирования) оказался экономически более выгодным.

Наиболее селективным катализатором этого процесса является серебро, осажденное на различных носителях. Оптимальный диапазон температур для такого катализатора 200 – 300 °С. В качестве носителя используют пемзу, силикагель, оксид алюминия, карбид кремния. В качестве активаторов для катализаторов, повышающих селективность процесса, используют сурьму, висмут, гидроксид бария.

На селективность процесса существенно влияет температура. Наиболее оптимальным считается интервал 220 – 280 °С.

Снижение температуры повышает селективность, но уменьшает производительность катализатора.

Процесс ведут под давлением 1 – 3 МПа в трубчатых реакторах со стационарным слоем катализатора. Применение реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора показало худшие результаты, поэтому не получило развития.

Принципиально окисление этилена можно проводить воздухом или молекулярным кислородом. В промышленности используют оба способа. Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. Рассмотрим один из способов – окисление этилена более дешевым окислителем – воздухом. Технологическая схема производства приведена на рис. 6.2.

Окисление осуществляют последовательно в двух трубчатых реакторах 1 и 5 с промежуточной абсорбцией оксида этилена из реакционных газов после первой ступени. Это дает возможность снизить дальнейшее окисление оксида этилена при увеличении степени превращения этилена и, следовательно, повысить селективность процесса. На первой ступени осуществляют циркуляцию газа, что ведет к более полному использованию этилена и кислорода воздуха.

Свежий воздух и этилен перед подачей в реактор 1 смешивают с циркулирующим газом. Газ с верхней части абсорбера 3 (после сжатия до рабочего давления) предварительно подогревают в теплообменнике 2 реакционной смесью, выходящей из реактора 1. Процесс в первом реакторе проводят при времени контакта 1 – 4 с и степени превращения этилена 30 – 40 %. В реакционном газе содержится 1,5 % (об.) оксида этилена.

Тепло реакционных газов используют в теплообменнике 2 и после дополнительного охлаждения газ направляют в абсорбер 3 первой ступени, где оксид этилена поглощается водой. На выходе из абсорбера газ разделяют на два потока: основную часть возвращают на первую ступень окисления, остаток через теплообменник 4 идет на доокисление в реактор 5. В реакторе 5 добиваются максимального превращения этилена при несколько пониженной селективности. Газ второй ступени окисления охлаждают в теплообменнике 4 и направляют в абсорбер 6, где также поглощается оксид этилена водой.

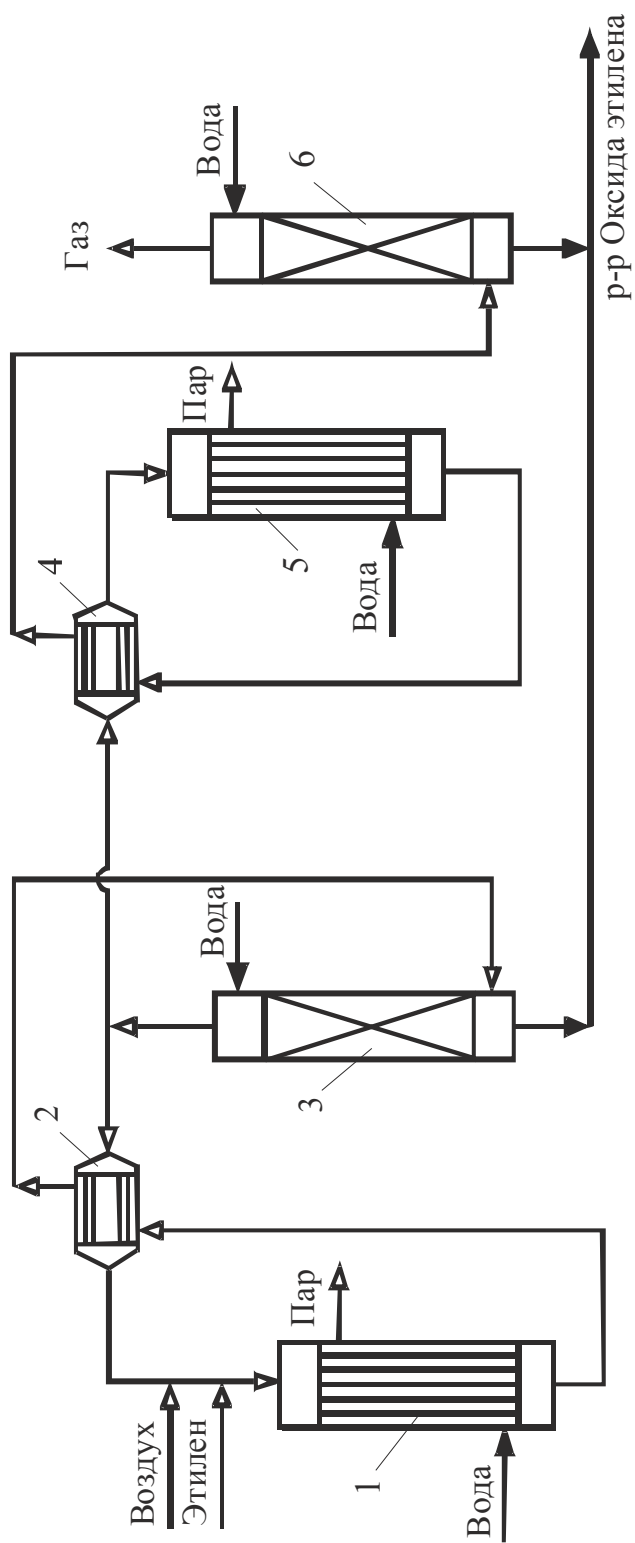


Рис. 6.2. Технологическая схема производства оксида этилена окислением воздухом:
 1 – реактор первой ступени; 2, 4 – теплообменники; 3, 6 – абсорберы; 5 – реактор второй ступени

Выходящий из абсорбера газ сбрасывают в атмосферу, а водные растворы оксида этилена с примесями CO_2 из абсорберов 3 и 6 объединяют и выделяют из них чистый продукт. Суммарная конверсия этилена в этом процессе составляет около 90 %, селективность – около 65 %.

6.3. Окисление ароматических углеводородов

Окисление ароматических углеводородов имеет большое промышленное значение для производства таких ценных продуктов, как бензойная и фталевая кислоты, малеиновый и фталевый ангидрид и др.

Особое место в процессах окисления ароматических углеводородов занимает кумольный метод совместного получения фенола и ацетона путем окисления изопропилбензола (кумола) и кислотного разложения гидропероксида изопропилбензола. Этот способ является одним из ведущих процессов, появившихся в мировой химической промышленности в первой половине XX века.

Фенол и ацетон являются крупнотоннажными продуктами органического синтеза. Фенол (гидроксibenзол) находит широкое применение в производстве азокрасителей, взрывчатых веществ, в фармацевтической промышленности, в производстве феноло-формальдегидных смол и др. В связи с большой потребностью был предложен ряд способов получения фенола: через бензолсульфо кислоту с последующим щелочным плавлением ее натриевой соли; омылением хлорбензола раствором едкого натра; контактным гидролизом хлорбензола водяным паром (метод Рашига).

Фенол представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 42 °С, температурой кипения 181,4 °С; токсичен. В свежеперегнанном виде он бесцветен, но при хранении приобретает оранжевый и красный цвет. Мировое производство фенола в настоящее время составляет около 5 млн. т/год.

Ацетон (диметилкетон) используют в различных отраслях промышленности в качестве растворителя, в том числе в производстве лаков и эмалей, в синтезе ряда химических продуктов.

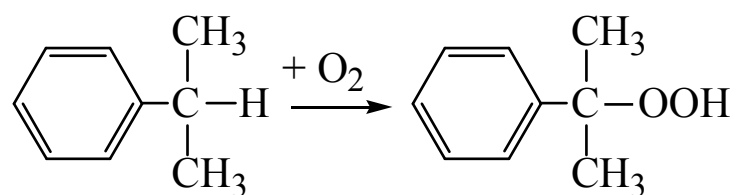
Ацетон – жидкость с температурой кипения 56,1 °С, полностью смешивается с водой и многочисленными органическими растворителями; огнеопасен; с воздухом образует взрывоопасные смеси.

Способ совместного получения фенола и ацетона кумольным методом как по капитальным затратам, так и по эксплуатационным расходам гораздо экономичнее всех известных методов, поэтому он нашел широкое применение во всех наиболее развитых странах мира.

Впервые этот метод был реализован в промышленном масштабе в 1949 г. на основании научных разработок, проведенных в нашей стране в 1942 г. П. Г. Сергеевым, Р. Ю. Удрисом. За рубежом первые заводы по производству фенола и ацетона были пущены в 1953 г. в Канаде и Франции. Производство включает следующие технологические стадии:

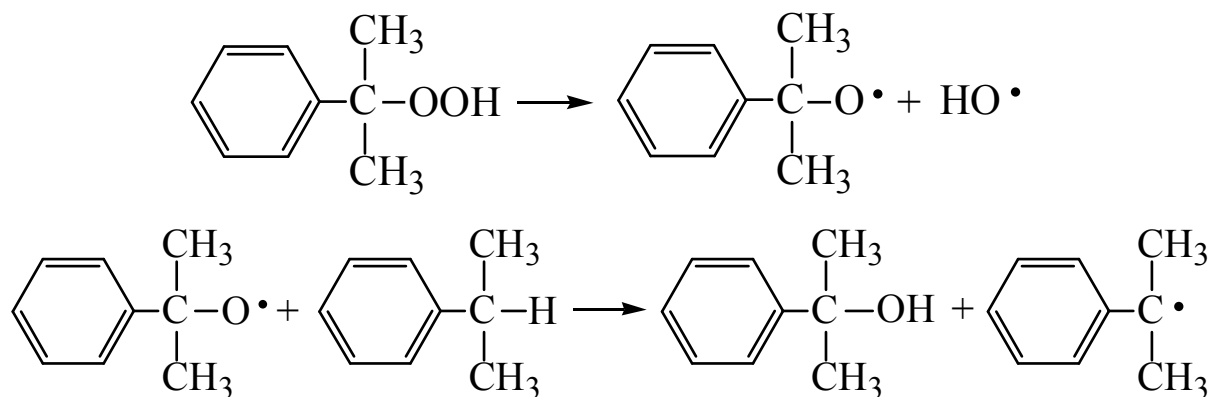
- алкилирование бензола пропиленом с получением изопропилбензола (ИПБ);
- окисление ИПБ в гидропероксид;
- выделение гидропероксида ИПБ;
- кислотное разложение гидропероксида до фенола и ацетона;
- выделение целевых продуктов.

В ИПБ окисление идет по третичной С–Н-связи, реакционная способность которой повышается из-за наличия в α-положении бензольного кольца:

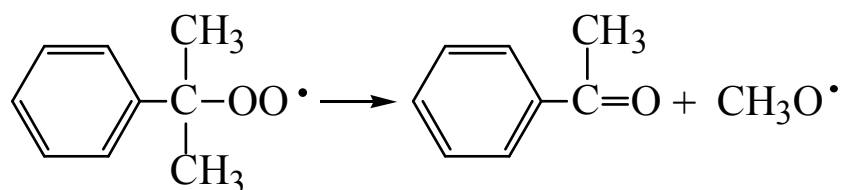


ИПБ легко окисляется уже при низких температурах. Важнейшей особенностью окисления является высокий выход гидропероксида. Процесс протекает в жидкой фазе при температуре 70 – 80 °С по радикально-цепному механизму без вырожденного разветвления, так как образующийся гидропероксид достаточно устойчив в этих условиях. Чтобы низкотемпературное окисление происходило с заметной скоростью, необходимо применять инициаторы или облучение ультрафиолетовым светом. При более

высоких температурах гидропероксид способен распадаться на свободные радикалы, и окисление протекает как процесс с вырожденным разветвлением, в результате чего образуется диметилфенилкарбинол:

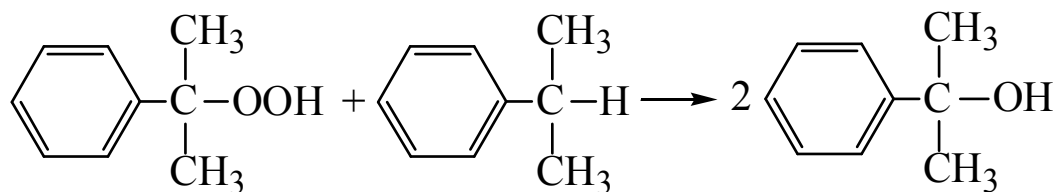


Среди продуктов окисления обнаружен также ацетофенон. Доказано, что основное его количество накапливается параллельно с гидропероксидом непосредственно из пероксильных радикалов:



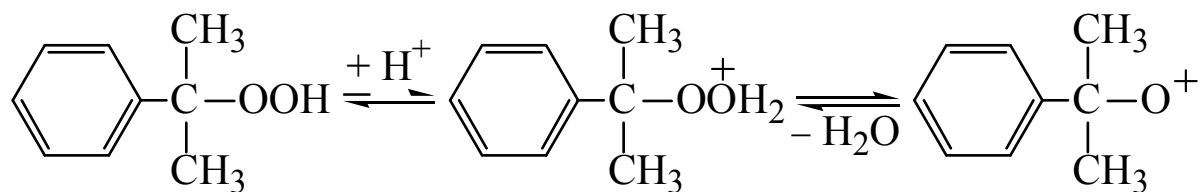
В ходе окисления в небольших количествах образуются формальдегид и муравьиная кислота, а также α -метилстирол, его димер, кумилфенол и смолы. Чтобы уменьшить выход побочных продуктов, реакцию ведут до глубины окисления 25 – 30 % при возможно более низкой температуре.

На окисление ИПБ значительное влияние оказывает его чистота и pH среды. Скорость реакции в кислой среде снижается. В щелочной среде основным продуктом окисления кроме гидропероксида является диметилфенилкарбинол

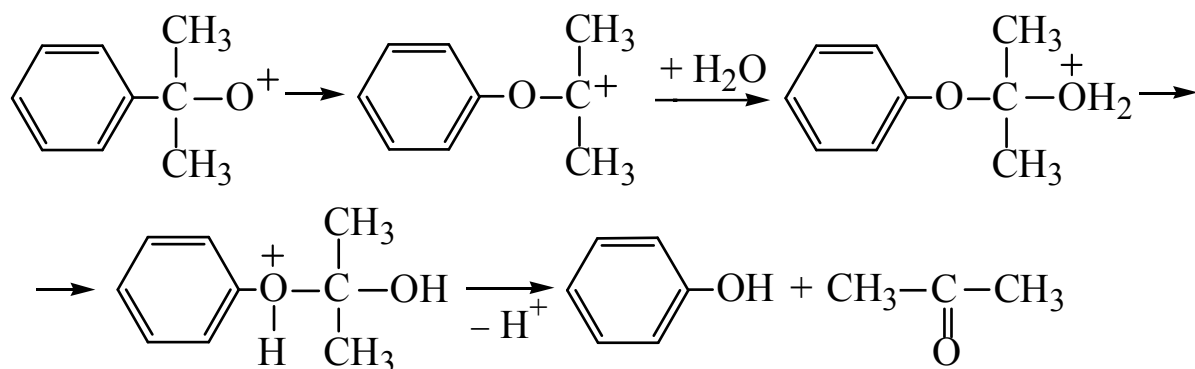


Соли Mn, Co, Cr, Cu и других переходных металлов значительно ускоряют реакцию окисления ИПБ.

Следующей после окисления химической стадией является разложение гидропероксида. Распад гидропероксида под действием кислотных катализаторов протекает по ионному механизму:



Образующийся ион изомеризуется с миграцией фенильной группы к кислородному атому с последующими превращениями, в результате которых получают фенол и ацетон:

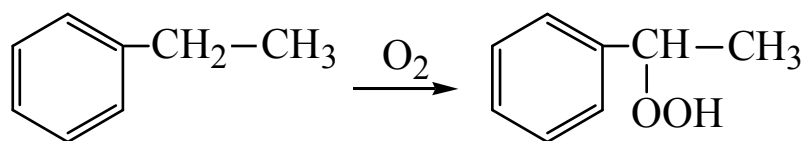


В кинетическом отношении кислотное разложение характеризуется очень высокой скоростью. Практически полное превращение в присутствии около 1 % серной кислоты (по отношению к гидропероксиду) при 50 – 60 °С достигается за 2 – 3 мин. Реакция тормозится водой и ускоряется образующимся фенолом. Важное значение имеет эффективный отвод большого количества тепла, выделяющегося в ходе этого процесса (2080 кДж на 1 кг гидропероксида).

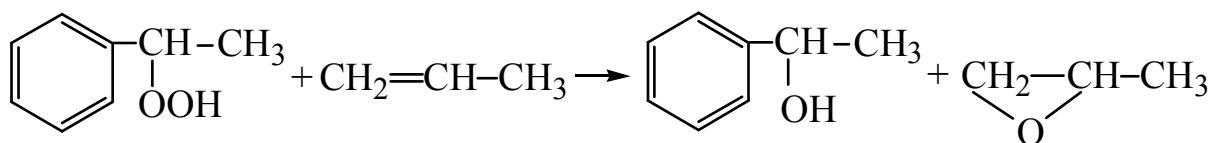
При реакции гидропероксидов с олефинами образуются два главных продукта – α-оксид и спирт, который можно дегидратировать в соответствующий олефин. Эта комбинация реакций получила название Халкон-процесса по названию фирмы, которая впервые его разработала. Главное свое применение Халкон-процесс нашел в производстве оксида пропилена. В промышленности он реализуется в двух вариантах: стирольном и изобутиленовом.

Химизм стирольного варианта включает следующие реакции:

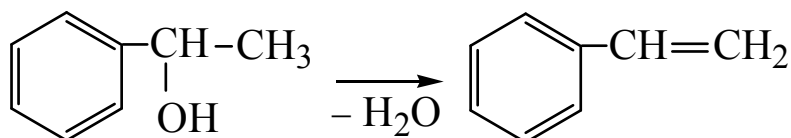
– окисление этилбензола в гидропероксид



– эпексидирование пропилена гидропероксидом с получением метилфенилкарбинола и оксида пропилена



– дегидратация метилфенилкарбинола в стирол



Технология процессов окисления алкилароматических углеводородов

Для получения алкилароматических гидропероксидов используют реакторы типа тарельчатой барботажной колонны с противотоком жидкости и газа и отводом тепла с помощью внутренних змеевиков. Окисление ведут воздухом под давлением 0,3 – 0,5 МПа.

Рассмотрим в качестве примера технологию производства фенола и ацетона кумольным методом.

Технологическая схема совместного получения фенола и ацетона приведена на рис. 6.3.

Окисление проводят в колонне 1. Температурный режим колонны – на верхней тарелке от 120 °С, в кубе до 105 °С. Воздух, очищенный от механических примесей, предварительно подогревают и подают в нижнюю часть колонны под давлением 0,4 МПа. Свежий и оборотный ИПБ, к которому добавляют гидропероксид, инициирующий окисление, из сборника 5 проходит подогреватель 4 и подается на верхнюю тарелку реактора. Воздух, барботируя через слой жидкости, увлекает за собой пары ИПБ и лету-

чих побочных продуктов (муравьиной кислоты, формальдегида), которые конденсируются в холодильнике 2. Избыточный воздух

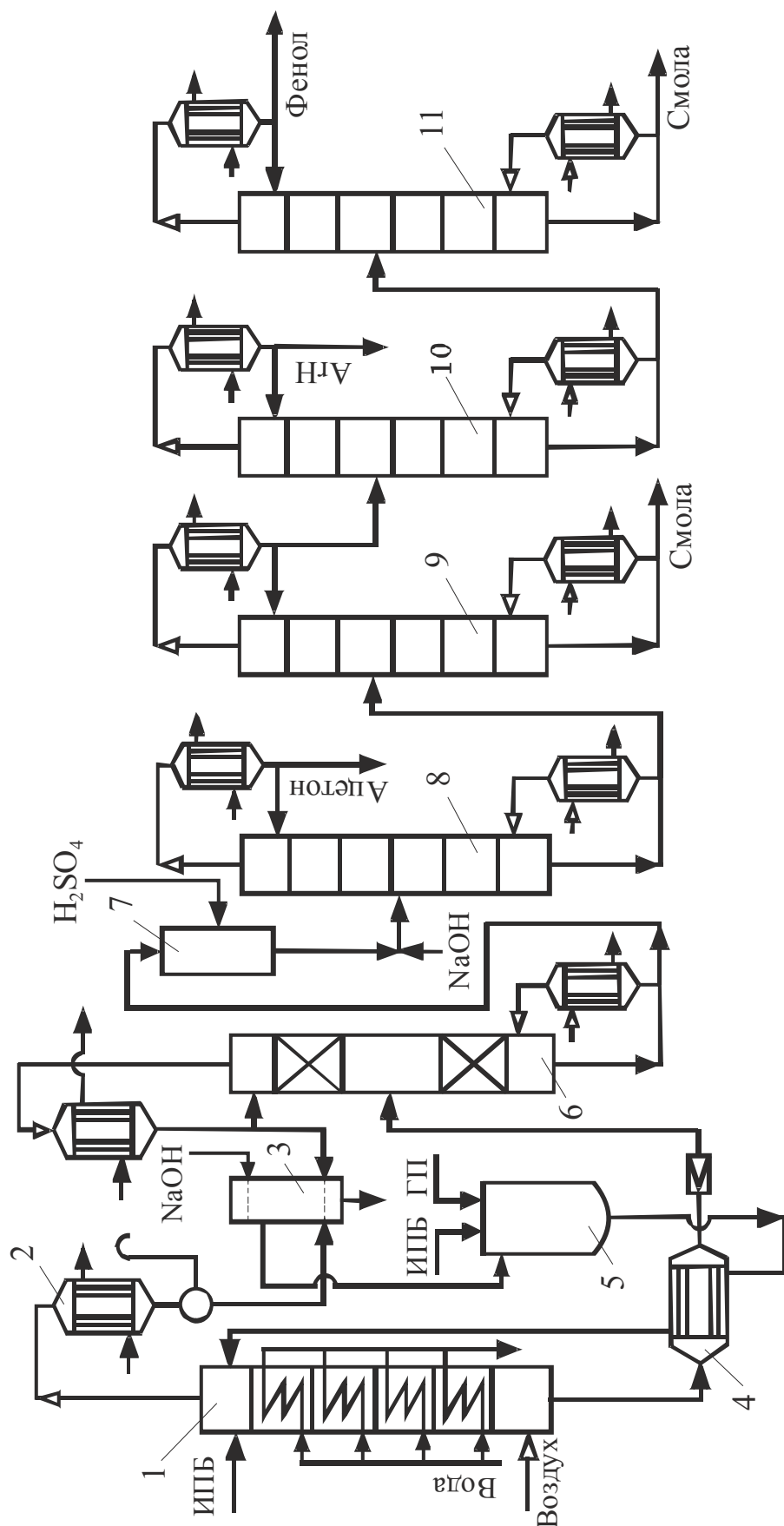


Рис. 6.3. Технологическая схема кумольного метода получения фенола и ацетона:

1 – реакционная колонна; 2 – холодильник; 3 – промыватель-сепаратор; 4 – теплообменник; 5 – сборник; 6, 8, 9, 10, 11 – ректификационные колонны; 7 – узел кислотного разложения

выводят в атмосферу, а конденсат отмывают от муравьиной кислоты и формальдегида щелочью в промывателе-сепараторе 3. Уг-

леводородный слой сливают в сборник 5, а водный слой вновь возвращают на промывку, частично сбрасывая в канализацию.

Оксидат в нижней части колонны окисления содержит около 30 % гидропероксида ИПБ. Выходя из реактора, он отдает свое тепло изопропилбензолу в теплообменнике 4, дросселируется и поступает на вакуум-ректификацию для концентрирования гидропероксида. Отгонку ИПБ ведут в насадочной колонне 6. Применение вакуума обусловлено термической нестабильностью гидропероксида. Часть сконденсировавшегося ИПБ возвращается в качестве флегмы, остальное количество выводят в сепаратор 3, промывают щелочью и вновь направляют на окисление. Кубовая жидкость колонны 6 содержит 70 – 75 % гидропероксида, побочные продукты и остатки ИПБ. Путем дополнительной ректификации (на схеме не показано) концентрацию гидропероксида повышают до 88 – 92 % и направляют на стадию кислотного разложения в узел 7.

Заключительная стадия состоит из нескольких ступеней ректификации. В колонне 8 при атмосферном давлении отгоняют ацетон. Затем при пониженном давлении в колонне 9 отделяют основные продукты от смол; в колонне 10 отгоняют α -метилстирол и остатки ИПБ. В колонне 11 в виде дистиллята отгоняют фенол, а кубовая жидкость содержит фенольную смолу.

Технология процессов окисления незамещенных ароматических углеводов

Среди этих процессов наибольшее практическое значение получило производство фталевого ангидрида из нафталина и maleинового ангидрида из бензола.

Фталевый ангидрид представляет собой твердое кристаллическое вещество с температурой плавления +130,8 °С. Важнейшей областью его применения является производство алкидных полимеров поликонденсацией с глицерином, пентаэритритом и другими многоатомными спиртами. Эфиры фталевой кислоты со спиртами $C_4 - C_8$ широко используются как репелленты и как пластификаторы для полимерных материалов. Реакция и условия получения фталевого ангидрида приведены на с. 172.

Малеиновый ангидрид – кристаллическое вещество с температурой плавления $+52,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворим в воде и гидролизуетсся ею в малеиновую кислоту. Малеиновый ангидрид имеет ряд важных областей применения, прежде всего для производства ненасыщенных полиэфиров. Основной метод его получения состоит в парофазном окислении бензола кислородом воздуха.

Типичным катализатором указанных реакций является пятиоксид ванадия. Более селективные катализаторы были получены на основе V_2O_5 в сочетании с добавками (K_2SO_4 , MoO_3 , P_2O_5) в присутствии промоторов на различных носителях (силикагель, оксид алюминия, кизельгур). Выбор носителя, промотора и других добавок является определяющим в обеспечении оптимальных условий процесса. В этих условиях процесс ускоряется уже при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, но достаточно высокая скорость достигается при окислении, например нафталина при $370 - 430\text{ }^{\circ}\text{C}$. Время контакта в основном составляет $0,1\text{ с}$.

Основной из побочных реакций является полное окисление углеводорода до CO_2 и H_2O . Другими побочными продуктами при окислении нафталина являются нафтохинон, бензойная кислота и малеиновый ангидрид.

Реакции окисления незамещенных ароматических углеводородов наиболее экзотермичны среди других процессов окисления, причем замечено, что с учетом полного окисления для их проведения требуется $4 - 6$ моль кислорода на 1 моль углеводорода. Это делает необходимым применение большого избытка воздуха (от $1 : 75$ до $1 : 130$).

Процесс чаще проводят в трубчатых реакторах со стационарным слоем катализатора. Для охлаждения в межтрубное пространство подается расплав солей (по 50% NaNO_2 и KNO_3).

Технологический процесс рассмотрим на примере окисления нафталина. Он включает стадии приготовления углеводородо-воздушной смеси, окисления, улавливания продуктов из реакционных газов, их выделения и очистки. Большое значение для экономичности процесса имеет использование тепла реакционных газов для получения водяного пара.

Технологическая схема парофазного окисления нафталина изображена на рис. 6.4.

Расплавленный нафталин с температурой около 100 °С подают насосом на колпачковую тарелку испарителя 1, с которой он стекает в его нижнюю часть. Туда же поступает примерно десятая часть общего количества воздуха, необходимого для окисления. Этот воздух предварительно подогревается и, барботируя через расплавленный нафталин, насыщается его парами. В смесителе 2 смесь разбавляется остальным количеством воздуха до концентрации нафталина около 35 г/м³ и направляется в контактный аппарат 3. Для улучшения теплопередачи трубы реактора имеют небольшой диаметр (25 мм). Паровоздушная смесь движется по трубам сверху вниз, и при температуре 370 – 450 °С протекает реакция окисления. Выделяющееся тепло отводится расплавом солей, указанного выше состава, заполняющим межтрубное пространство. С целью улучшения теплопередачи расплав перемешивается мешалкой. Для охлаждения расплава в центральные трубы, незаполненные катализатором, подают водный конденсат, за счет испарения которого генерируется пар высокого давления. При такой конструкции реактора нет необходимости в дополнительном холодильнике для охлаждения расплава и его циркуляции.

Контактные газы, выходящие из реактора, попадают в холодильник 4, выполняющий функции котла-утилизатора. Газы охлаждаются путем подачи в межтрубное пространство водного конденсата до 160 – 170 °С, генерируя водяной пар. Последующую конденсацию фталевого ангидрида осуществляют с помощью масляных конденсаторов, имеющих ребристые трубы, по которым циркулирует масло. Фталевый ангидрид конденсируется, охлаждается и кристаллы его «намораживаются» на поверхности труб. После этого поток газа переключают на другой холодильник, а в первый подают горячее масло для расплавления фталевого ангидрида, стекающего в сборник 7. Мелкие частицы фталевого ангидрида, унесенные газом, улавливаются в циклоне 6, после чего газ промывают водой и сбрасывают в атмосферу.

Сырой фталевый ангидрид содержит примеси нафтохинона, малеинового ангидрида и смол. Для очистки его обрабатывают небольшим количеством серной кислоты, которую затем

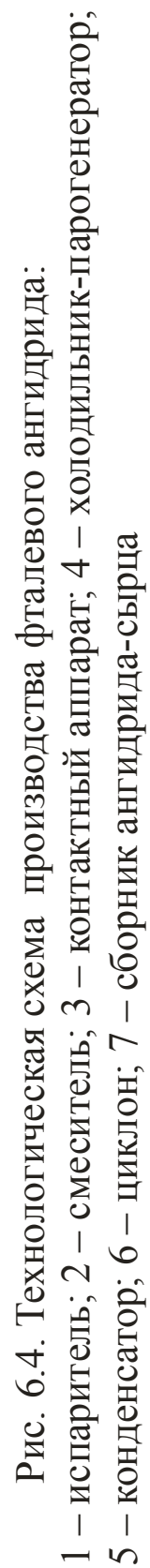


Рис. 6.4. Технологическая схема производства фталевого ангидрида:

нейтрализуют. Дистилляция продукта проводится при остаточном давлении 65 – 80 ГПа. Вначале отгоняют легкий погон, а после него товарный фталевый ангидрид.

7. ПРОЦЕССЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ

Под дегидрированием понимают процессы, связанные с отщеплением атома водорода от органического соединения. Гидрирование (или гидрогенизация) заключается в превращении органических соединений под действием молекулярного водорода.

Процессы дегидрирования и гидрирования имеют очень большое значение в промышленности органических веществ. Дегидрированием получают ненасыщенные соединения, представляющие большую ценность в качестве мономеров – исходных веществ для производства высокомолекулярных соединений (стирола, бутадиена, изопрена и др.), а также некоторые альдегиды и кетоны (формальдегид, метилэтилкетон).

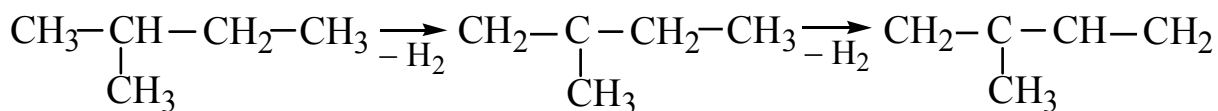
Процессами гидрирования получают циклогексан, анилин, гексаметилендиамин и другие продукты. Процессы гидрирования используют также при гидрогенизации жиров и получении искусственного жидкого топлива путем гидрогенизации углей. В ряде случаев реакции дегидрирования и гидрирования являются этапами многостадийных синтезов ценных органических соединений, в том числе, производимых в больших масштабах поверхностно-активных веществ и растворителей.

По масштабам производства продукты дегидрирования и гидрирования можно расположить в ряду: стирол, формальдегид, бутадиен-1,3, циклогексан, гексаметилендиамин, анилин, изопрен. Мировые масштабы могут от года к году меняться, но на первом месте, безусловно, остается производство стирола (около 10 млн. т/год), на втором месте – производство формальдегида (5 – 7 млн. т/год).

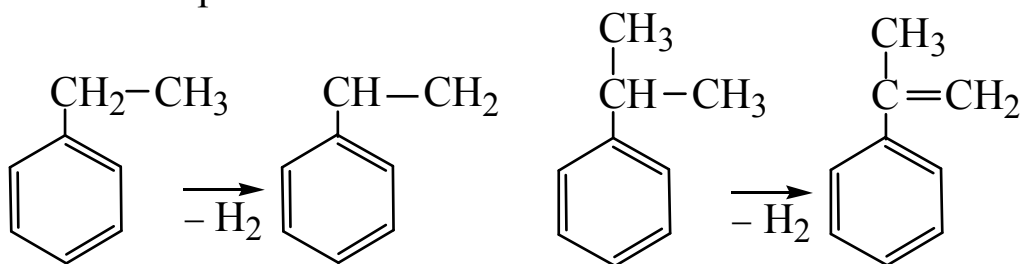
Классификация реакций дегидрирования

Реакции дегидрирования чаще классифицируют по виду связей между атомами, от которых отщепляется водород, при этом различают С–С-, С–О- и С–N-дегидрирование.

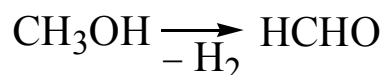
При С–С-дегидрировании парафинов образуются соединения с двойной углерод-углеродной связью, а при дальнейшем развитии реакции получают диеновые углеводороды:



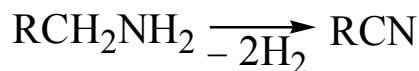
Боковые цепи алкилароматических соединений при дегидрировании образуют непредельные углеводороды, такие как стирол, α-метилстирол:



Дегидрирование по С=О-связи характерно для первичных и вторичных спиртов. Наибольшее значение имеет дегидрирование метанола с образованием формальдегида

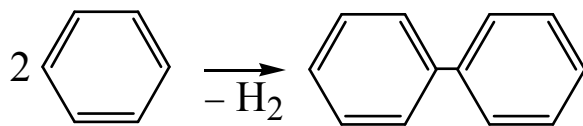


Примером дегидрирования по С=N-связи является отщепление водорода от аминов с образованием нитрилов



При всех рассмотренных реакциях полностью сохраняется первоначальное положение углеродных атомов в цепи. Исключение составляют реакции, протекающие в процессе каталитического риформинга нефтяных фракций и представляющие собой дегидроциклизацию парафинов.

Имеет место также реакция дегидрирования, сопровождающаяся образованием бициклического продукта – дегидроконденсация:

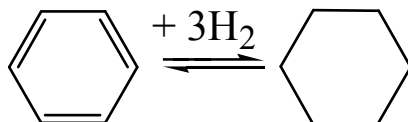
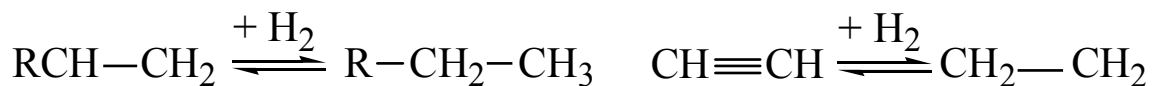


Классификация реакций гидрирования

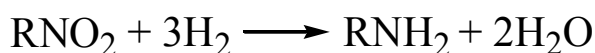
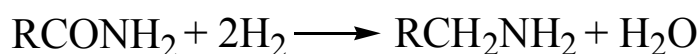
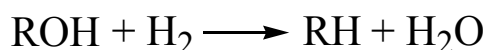
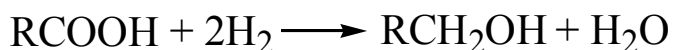
Реакции гидрирования можно подразделить на 4 группы:

- присоединение водорода по непредельным связям;
- действие водорода, сопровождающееся отщеплением воды или других веществ, не содержащих углерод;
- реакции с водородом, сопровождающиеся расщеплением углерод-углеродной цепи;
- дегидрогидрирование.

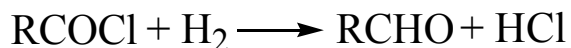
Реакции первой группы противоположны рассмотренным реакциям дегидрирования, т. е. являются обратимыми. Они могут протекать путем присоединения водорода к двойным, тройным связям. Кроме того, такое присоединение возможно по C=O - связям альдегидов и кетонов, по C=N-связям азотистых соединений:



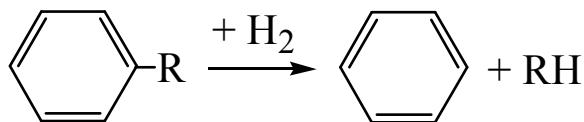
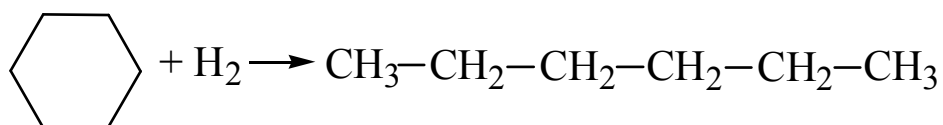
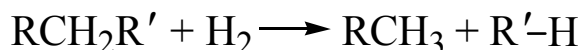
Вторая группа процессов гидрирования соответствует восстановлению органических соединений. К ним относятся: гидрирование карбоновых кислот до спиртов, спиртов до углеводов, амидов кислот и нитросоединений до аминов и т. д.



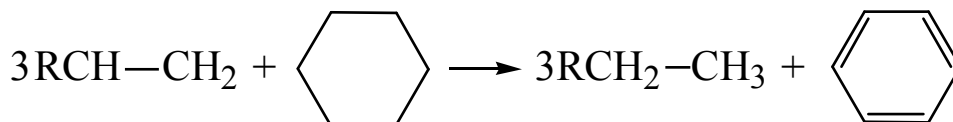
И, как было сказано, гидрирование может сопровождаться отщеплением других веществ, например:



Третья группа реакций носит название деструктивного гидрирования или гидрогенолиза. К таким превращениям способны разные углеводороды: парафины, циклопарафины (нафтены), ароматические соединения с боковыми цепями



Четвертую группу можно отнести к особым типам реакций, в которых происходит перераспределение водорода между двумя молекулами, при этом одна из них отщепляет водород, а другая присоединяет. Эти реакции получили название дегидрогидрирование. В таких реакциях молекулярный водород обычно вообще не требуется. Они имеют место при переработке нефтепродуктов и применяются в органическом синтезе:



7.1. Физико-химические основы процессов дегидрирования и гидрирования

Реакции дегидрирования и гидрирования имеют много общего в своих физико-химических закономерностях, так как они являются системой взаимобратимых превращений. Необходимо отметить, что все реакции дегидрирования эндотермические, а реакции гидрирования – экзотермические. Абсолютная величина

тепловых эффектов одинакова. Экзотермичность и эндотермичность во многом определяет технологическое оформление процессов. Кроме «чистого» дегидрирования имеются процессы, протекающие в присутствии кислорода, и называемые окислительным дегидрированием. Тепловой эффект этих процессов зависит от соотношения доли реакции окисления и дегидрирования. Использование в процессе тех или иных количеств кислорода позволяет управлять термодинамикой процесса и тем самым снижать расход тепловой энергии. Необходимо отметить и другой положительный момент – связывание кислородом выделяющегося водорода смещает равновесия вправо.

С учетом эндотермичности процессы дегидрирования проводят при достаточно высоких температурах, которые меняются в зависимости от природы исходного вещества. Так, дегидрирование спиртов и аминов, более склонных к этим процессам, проводят при 200 – 400 °С, в то время как дегидрирование парафинов, олефинов и алкилароматических углеводородов проводят при температуре 500 – 650 °С. Высокие температуры процесса определяют проведение его в газовой фазе. При дегидрировании ввиду отщепления водорода происходит увеличение объема газов и, следовательно, согласно принципу Ле Шателье, повышению степени превращения благоприятствует низкое давление (вплоть до вакуума).

Процессы гидрирования из термодинамических соображений проводят при более низкой температуре. Обычно она колеблется в диапазоне 100 – 400 °С (в зависимости от исходного вещества и применяемого катализатора). Давление процессов, согласно указанному принципу, повышенное.

Катализ реакций дегидрирования и гидрирования

Все реакции дегидрирования и гидрирования протекают только в присутствии катализаторов. Применение катализаторов позволяет достичь высокой скорости при сравнительно низкой температуре, что способствует экономии энергии и снижению вероятности развития побочных реакций.

Ввиду обратимости рассматриваемых реакций дегидрирование и гидрирование в принципе могут катализироваться одни-

ми и теми же веществами. В качестве катализаторов используют три группы веществ:

- металлы VIII группы таблицы элементов Менделеева (железо, кобальт, никель, палладий, платина) и I Б подгруппы (медь и серебро) в индивидуальном виде и в виде сплавов друг с другом;

- оксиды металлов (MgO , ZnO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 и др.);

- сложные оксидные катализаторы ($\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3$, $\text{CoO} \cdot \text{WO}_3$, $\text{NiO} \cdot \text{WO}_3$). Эти вещества обычно наносят на пористые носители и добавляют к ним различные промоторы.

Применяют катализаторы в виде порошков, диспергированных в жидкости (редко), и формованные (в виде таблеток, цилиндров и др.). Катализаторы обладают различной активностью и селективностью. Их выбор основывается на результатах исследований.

7.2. Технология процессов дегидрирования

Из всех процессов дегидрирования назовем основные, имеющие наибольшее промышленное значение:

- дегидрирование алкилароматических соединений с получением стирола, α -метилстирола, дивинилбензола и др.;

- дегидрирование парафинов и олефинов с получением олефинов и диеновых углеводородов;

- дегидрирование первичных и вторичных спиртов с получением альдегидов и кетонов.

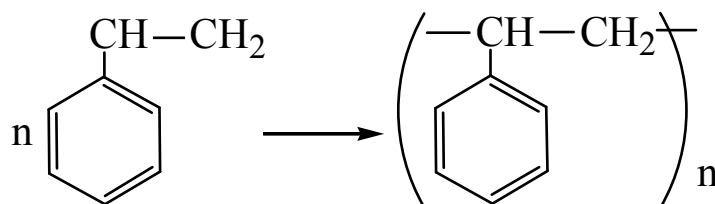
7.2.1. Дегидрирование алкилароматических соединений

Дегидрирование этих соединений осуществляют в промышленности в очень больших масштабах для производства стирола и его гомологов из соответствующих алкилбензолов. Первым, как уже было отмечено, и наиболее важным продуктом этой группы является стирол.

Стирол (винилбензол) представляет собой бесцветную жидкость с очень специфическим запахом. Имеет плотность 906 кг/м^3 , температура кипения $145,2^\circ\text{C}$. С водой не смешивает-

ся, но хорошо смешивается с различными углеводородами ароматического ряда.

Стирол хорошо полимеризуется под воздействием радикальных инициаторов и при повышенной температуре. Возможна его полимеризация без указанных факторов, а лишь под воздействием света, но протекает она очень медленно. Результатом полимеризации является переход от жидкого стирола к твердому полистиролу



где n – степень полимеризации, которая характеризует количество элементарных звеньев в макромолекулярной цепи и может равняться для полистирола 4000 – 8000.

Полистирол обладает хорошими электроизоляционными свойствами, большой химической стойкостью. Великолепно окрашивается в различные цвета самых тончайших оттенков, поэтому используется для изготовления декоративных материалов. Большое применение имеет пенополистирол. Это самый распространенный пенопласт. Используется для изготовления упаковочных материалов, плавучих средств, в качестве тепло- и звукоизоляционного материала при изготовлении строительных конструкций и т. д. Полистирольные пластики по масштабам производства стоят на втором месте после полиолефинов.

α -Метилстирол – второй по значению продукт в рассматриваемом ряду. Получают дегидрированием изопропилбензола. Представляет собой несмешивающуюся с водой жидкость, плотностью 910 кг/м³ и температурой кипения 165 °С. Полимеризуется медленнее стирола, применяется главным образом в производстве синтетического каучука.

Винилтолуол (метилвинилбензол) получают путем дегидрирования этилтолуола. Представляет собой смесь *m*- и *n*-изомеров. Жидкость с температурой кипения около 170 °С и плотностью 910 кг/м³. С водой не смешивается. Винилтолуол имеет значение в связи с необходимостью расширения сырьевой базы (толуол менее дефицитен, чем бензол).

Дивинилбензол (ДВБ) получают дегидрированием диэтилбензола в виде смеси *m*- и *n*-изомеров. Представляет собой жидкость от бесцветного до бледно-желтого цвета. Плотность ДВБ около 900 кг/м^3 , температура кипения около 190°C в зависимости от соотношения изомеров. Используется главным образом в качестве кросс-агента (сшивающего агента) при получении пространственно-сшитых сополимеров.

Как видно из рассмотренных ранее положений, равновесие реакций дегидрирования алкилбензолов неблагоприятно для получения целевых продуктов. Поэтому для повышения равновесной степени конверсии процесс ведут при атмосферном давлении и разбавлении углеводорода водяным паром в массовом отношении от $3 : 1$ при получении стирола и α -метилстирола и до $(6 - 8) : 1$ при синтезе ДВБ.

В качестве гетерогенных катализаторов используют главным образом железооксидные, содержащие $55 - 80\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$, от 2 до $28\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$, $15 - 35\% \text{ K}_2\text{CO}_3$ и некоторые оксидные добавки. 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 образуется ряд побочных продуктов, таких как бензол, толуол (из этилбензола), этилбензол, этилтолуол и др.

Селективность дегидрирования алкилбензолов зависит от температуры, степени разбавления водяным паром и времени контакта. Селективность особенно падает, когда фактическая степень конверсии приближается к равновесной. Разбавление паром увеличивает равновесную степень конверсии и способствует росту селективности.

Влияние температуры двоякое: с одной стороны, при ее повышении растет равновесная степень конверсии, но, с другой стороны, становятся более существенными побочные реакции, и происходит закоксовывание катализатора. Исходя из этих соображений и из накопленного опыта, определился некоторый оптимум температур: для дегидрирования этилбензола $580 - 600^\circ\text{C}$, для более реакционноспособного изопропилбензола $530 - 550^\circ\text{C}$, для диэтилбензола $650 - 670^\circ\text{C}$.

Надлежащий выбор условий процесса и катализатора позволяет достичь селективности до 90% .

Реакционный узел в процессах дегидрирования алкилбензолов может быть выполнен по-разному. Чаще используют аппараты со сплошным неподвижным слоем катализатора, работающие либо в адиабатическом, либо в изотермическом режимах. При использовании адиабатического реактора реакционная смесь подается предварительно нагретой до температуры реакции. Роль аккумулятора тепла в эндотермической реакции выполняет перегретый водяной пар. Температура на входе в слой катализатора и на выходе из него колеблется соответственно от 600 – 620 до 540 – 570 °С при объемной скорости по жидкому этилбензолу 0,2 – 0,3 ч⁻¹.

В ряде случаев используют изотермические реакторы (трубчатые печи) типа кожухотрубчатых теплообменников. В них более удобно поддерживать необходимый температурный режим путем подачи теплоносителя в межтрубное пространство. Катализатор находится в трубах реактора.

На рис 7.1 представлена технологическая схема производства стирола.

Свежий и рециркулирующий этилбензол вместе с небольшим количеством пара подают в испаритель 3 и теплообменник 4, где пары нагреваются горячей реакционной смесью до 520 – 530 °С. Перегретый в трубчатой печи до 700 °С водяной пар подается на смешение с парами этилбензола перед входом в реактор 5. Реакционная смесь на выходе из реактора имеет температуру около 560 °С. Она отдает свое тепло вначале в теплообменниках 4 и 3 для подогрева этилбензола и воды, затем в котле-утилизаторе для получения технологического пара низкого давления. Реакционные газы после котла-утилизатора 2 охлаждают в системе холодильников 6 последовательно водой и рассолом, отделяют сепараторе 7 конденсат от газа (в основном водорода), который поступает в линию топливного газа. После этого в сепараторе 8 конденсат разделяют на водную и органическую фазы.

Органическая фаза, называемая печным маслом, содержит стирол, не превращенный этилбензол, бензол, толуол. Она направляется в систему ректификационных колонн с целью выделения стирола с чистотой не менее 99,9 %.

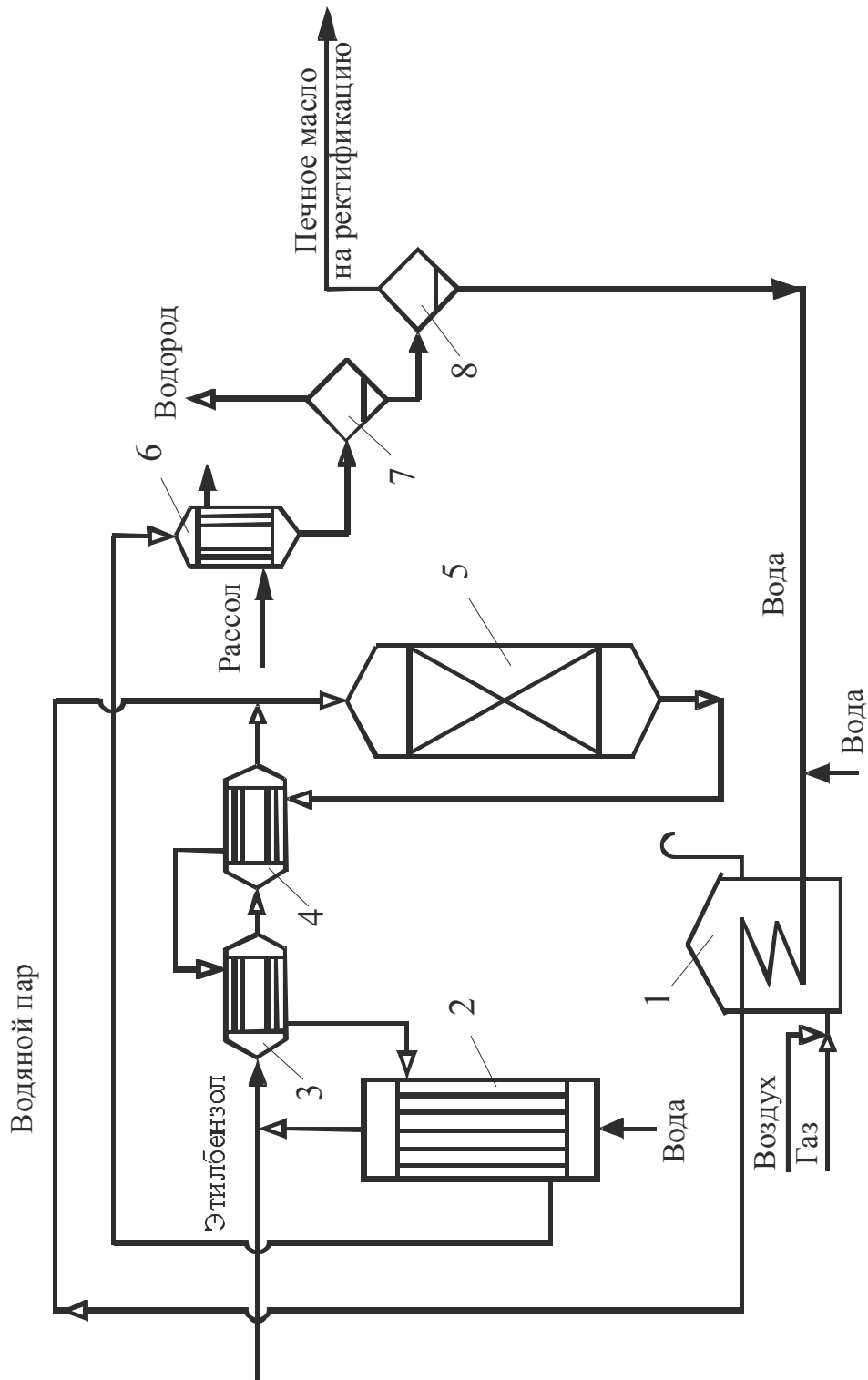


Рис. 7.1. Технологическая схема производства стирола:

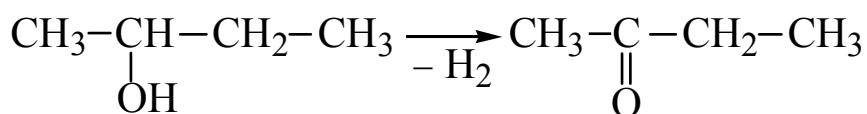
1 – трубчатая печь; 2 – котел-утилизатор; 3 – испаритель; 4 – теплообменник; 5 – реактор;
6 – холодильник; 7, 8 – сепараторы

С целью снижения температуры процесса и недопущения полимеризации стирола в колонне процесс ректификации проводят под вакуумом в присутствии ингибитора (динитрофенола, дифениламина и др.).

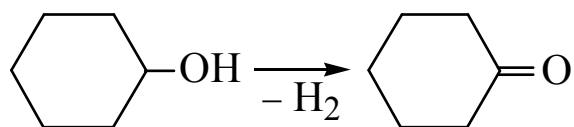
Водный слой из сепаратора 8 поступает вместе со свежей водой в трубчатую печь и далее – в реактор дегидрирования.

7.2.2. Дегидрирование спиртов

Дегидрирование спиртов по своим масштабам стоит на третьем месте после дегидрирования алкилароматических углеводов и парафинов. Раньше этим путем получали альдегиды, кетоны, бутадиен по методу Лебедева и некоторые другие продукты. Сейчас, как известно, дивинил получают в основном дегидрированием бутана или бутена, ацетон – кумольным методом, ацетальдегид либо гидратацией ацетилен, либо окислением в определенных условиях этилена. Из кетонов этим методом сейчас получают метилэтилкетон из вторичного бутилового спирта



Большое значение имеет дегидрирование циклогексанола (побочного продукта окисления циклогексана) до циклогексанола в производстве капролактама

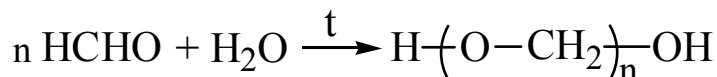


Процессы дегидрирования спиртов можно проводить в изотермических или адиабатических реакторах. В качестве катализаторов используют медь, оксид цинка, серебро и др.

Из процесса дегидрирования спиртов наибольшее практическое значение имеет дегидрирование первичного спирта – метанола с получением крупнотоннажного, чрезвычайно важного продукта – формальдегида.

Формальдегид (метаналь, муравьиный альдегид) – бесцветный газ с острым раздражающим запахом, температура кипения минус 19,2 °С, плотность в жидком состоянии (при –20 °С)

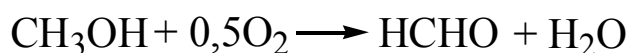
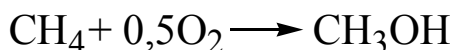
815 кг/м³. С воздухом образует взрывоопасные смеси с пределами взрываемости 5,5 – 34,7 % (об.). Формальдегид хорошо растворим в воде, спиртах; ограниченно растворим в бензоле, эфире, хлороформе; не растворим в алифатических углеводородах (гексане, гептане и др.). ПДК формальдегида 0,05 мг/м³. Полимеризуется, особенно при нагревании, с образованием твердого полимера линейного строения (полиоксиметилена, параформа):



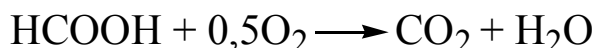
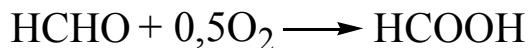
Товарный продукт выпускается обычно в виде формалина – 37 %-ного водного раствора формальдегида. Для предотвращения нежелательной полимеризации в формалине содержится до 10 % метанола, являющегося стабилизатором (ингибитором) полимеризации.

В больших количествах формальдегид применяется для производства олигомерных смол путем поликонденсации его с фенолом, карбамидом, анилином, меламином. Используется формальдегид и во многих других синтезах.

Принципиально формальдегид может быть получен окислением метана в газовой фазе последовательно:



Однако достаточная для промышленности селективность процесса по формальдегиду может быть достигнута при очень малой степени окисления метана в недостатке кислорода. В противном случае образовавшийся формальдегид подвергается дальнейшему окислению:



По этим причинам процесс прямого окисления метана не нашел широкого промышленного применения.

Основным методом получения формальдегида является окислительное дегидрирование метанола, которое представляет собой гетерогенно-каталитический процесс, протекающий в газо-

вой фазе на твердом катализаторе. Наибольшее распространение имеют железо-молибденовый и серебряный катализаторы. Первый – в виде смеси оксидов, второй – в виде чистого серебра, нанесенного на пемзу. В этом процессе совмещены экзотермическая реакция окисления метанола и эндотермическая реакция его дегидрирования. Соотношение реакций, равное 0,55 : 0,45, считается оптимальным. Процесс чаще проводят в адиабатических реакторах. Для подавления побочных реакций в исходный метанол вводят до 10 % воды. Процесс ведут в недостатке кислорода и температуре 500 – 600 °С, время контакта 0,2 с. В этих условиях выход формальдегида в расчете на пропущенное сырье составляет 80 – 85 % при степени конверсии 85 – 90 %.

Рассмотрим технологическую схему производства формальдегида (рис. 7.2).

Метанол, содержащий около 10 % воды, из напорного бака 1 подается в испаритель 2, обогреваемый горячей водой. Сюда же подается очищенный от механических примесей воздух, который барботирует через слой метанола и образует паровоздушную смесь (ПВС) определенного состава (в 1 л ПВС должно содержаться около 0,5 г метанола). Температура в испарителе 48 – 50 °С. ПВС проходит через брызгоуловитель 3, перегреватель 4 и поступает в контактный аппарат 5. Продукты реакции быстро охлаждаются в подконтактном холодильнике 6 для предотвращения нежелательных реакций, и поступают в абсорбер 7, орошаемый водой. Расход воды и режим работы абсорбера должны быть такими, чтобы из куба вытекал формалин 37 %-ной концентрации.

Колонна 10 служит для санитарной очистки отходящих газов. После сепаратора 12 газы сбрасываются в атмосферу, а вода поступает в КХЗС и далее на биологическую очистку. Формалин из куба абсорбера 7 проходит холодильник 8 и поступает в сборник формалина 9. В нем содержится не более 10 – 15 % метанола.

В редких случаях, когда требуется безметанольный формалин, из сборника 9 он подается на ректификацию для освобождения от метанола.

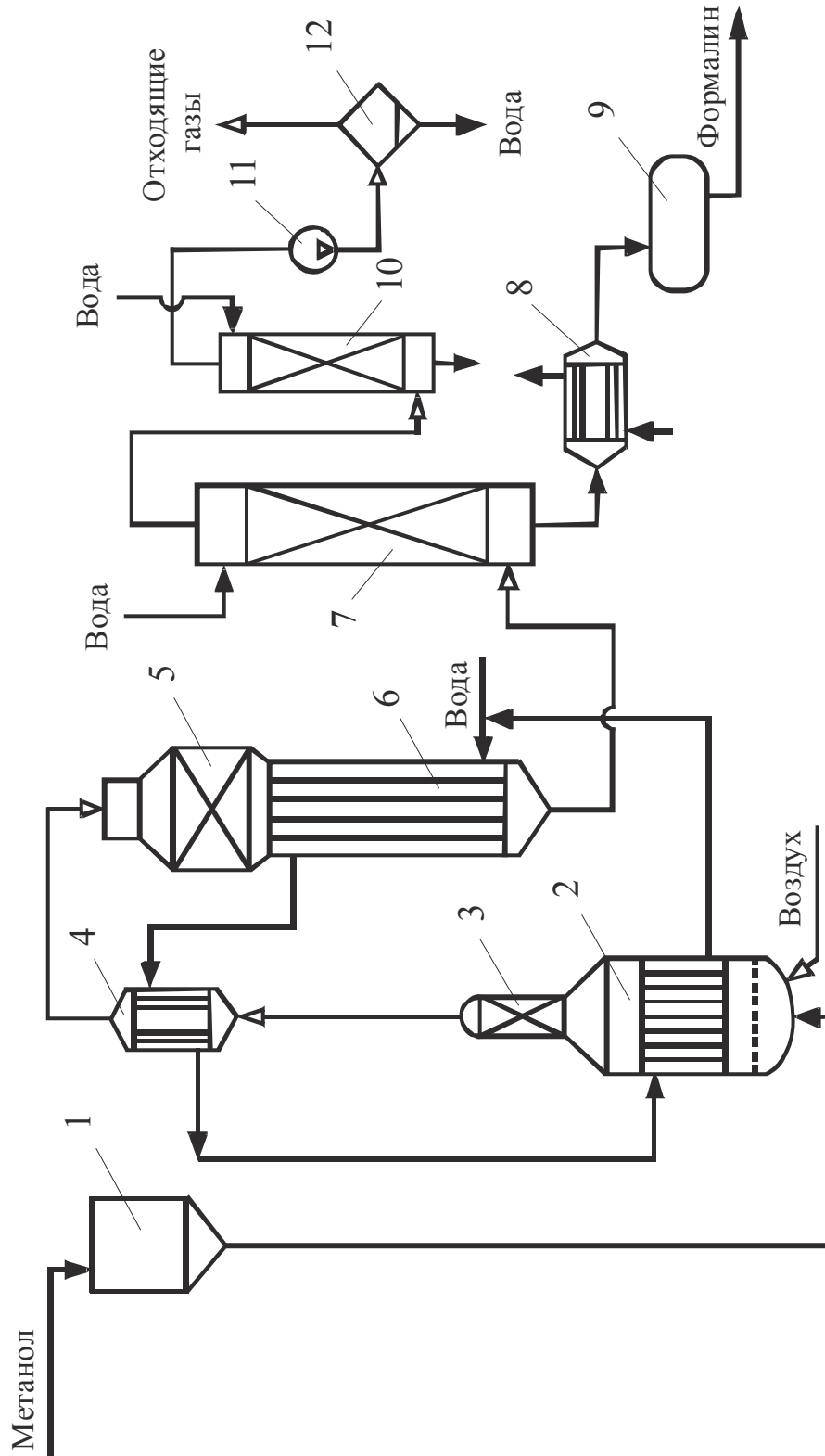


Рис. 7.2. Технологическая схема окислительного дегидрирования метанола:

1 – напорный бак метанола; 2 – испаритель; 3 – брызгоуловитель; 4 – перегреватель; 5 – реактор; 6 – подконттактный холодильник; 7 – абсорбер; 8 – холодильник; 9 – сборник формалина; 10 – скруббер; 11 – газодувка; 12 – газодувка

7.3. Технология процессов гидрирования

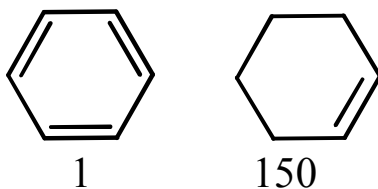
Достаточно подробные сведения о процессах гидрирования были рассмотрены в начале раздела. В дополнение следует сказать, что гидрирование углеводородов по $C=C$ -связи протекает очень гладко с почти теоретическим выходом. Реакционная способность олефинов зависит от степени замещения атомов водорода, находящихся при двойной связи. Быстрее всех гидрируется этилен и далее активность процесса падает. Диеновые углеводороды с прямой цепью гидрируются быстрее олефинов. Это необходимо знать, чтобы уметь управлять процессом дегидрирования.

Ацетилен гидрируется медленнее олефинов с промежуточным образованием этилена, который легко вытесняется с поверхности катализатора из-за меньшей способности к сорбции и может быть получен в качестве целевого продукта. Это очень важно. Селективное гидрирование до олефинов осуществимо при катализе платиной и палладием на носителях, а также при катализе соединениями молибдена, кобальта, никеля.

Гидрирование ароматических углеводородов

Катализаторами гидрирования ArH могут быть все металлы VIII группы, но в промышленности применяют главным образом никель на носителе, например на оксиде хрома (III). С этим контактом достаточная скорость достигается при $120 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Процесс идет при повышенном давлении ($1 - 5\text{ МПа.}$).

Соотношение реакционной способности покажем на примере двух продуктов: бензола и циклогексена. Оно выглядит следующим образом:



Поэтому при гидрировании бензола в реакционной массе не обнаруживается циклических олефинов – процесс идет до образования циклогексана.

В качестве примера рассмотрим процесс гидрирования бензола до циклогексана. Этот процесс имеет большое промышленное применение ввиду важности циклогексана (ЦГ).

Циклогексан – летучая жидкость с температурой кипения $80,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, температурой плавления $6,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Циклогексан содержится в большинстве нефтей в количестве от 0,3 до 1 %. При добыче нефти в России, например 350 млн. т/год, выделением даже части содержащегося в ней ЦГ можно было бы полностью обеспечить потребность промышленности в нем. Однако препятствием для этого является отсутствие эффективного метода его выделения. Ограничимся только констатацией этого факта. В настоящее время ЦГ в промышленности получают гидрированием бензола.

Бензол в присутствии катализатора гидрируется легко. В качестве катализатора используют никель на носителе. Никелевые катализаторы позволяют вести процесс при низких и средних давлениях (0,7 – 5 МПа) и температуре $150\text{ – }220\text{ }^{\circ}\text{C}$. Хорошие результаты дает применение платины на Al_2O_3 при давлении 3 МПа и температуре $200\text{ – }400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Могут использоваться также Pd, Mo, W и их соединения.

Металлические катализаторы чрезвычайно чувствительны к наличию в бензоле даже небольших количеств соединений серы, вызывающих необратимое их отравление. Поэтому перед подачей бензола на гидрирование производят сероочистку. Допустимое содержание серы для никелевых катализаторов составляет 0,00001 %. Очистки бензола от серы можно избежать, если применять так называемые сульфидные катализаторы, содержащие 25 % WS_2 , 5 % NiS и 70 % Al_2O_3 . Процесс в присутствии этого катализатора ведут при давлении 30 МПа и температуре $320\text{ – }380\text{ }^{\circ}\text{C}$ при нагрузке по бензолу $0,2\text{ – }0,4\text{ ч}^{-1}$. Экономические достоинства использования того или иного катализатора еще подлежат расчетам.

В промышленности гидрирование осуществляется в стационарном слое таблетированного катализатора. В интервале давлений 2 – 6 МПа при температуре $120\text{ – }250\text{ }^{\circ}\text{C}$ и скорости $0,5\text{ – }2\text{ ч}^{-1}$ содержание циклогексана в гидролизате равно 99,9 %, т. е. в этих условиях побочные реакции практически не протекают.

При дальнейшем повышении температуры ход процесса нарушается, что связано с разложением адсорбированной на ак-

тивном центре катализатора молекулы бензола. Вследствие этого катализатор подвергается частичному отравлению, и образование циклогексана замедляется с одновременным образованием в качестве побочного продукта метана. При 350 °С гидролизат содержит всего 82 % циклогексана. Метан образуется непосредственно при разложении бензола, т. е. циклогексан не является промежуточным продуктом при его образовании.

Жидкофазное гидрирование бензола протекает иначе – бензол может находиться в контакте с никелем при температуре выше 250 °С без каких-либо последствий. Отсюда следует, что в жидкой фазе не происходит распада молекулы бензола.

Технологию гидрирования ароматических углеводородов рассмотрим на примере газофазного гидрирования бензола до циклогексана на никель-хромовом катализаторе (рис. 7.3).

Бензол из емкости 1 насосом 2 подается через угольный фильтр 3 в теплообменник 4. С помощью насоса давление доводится до 6 МПа. Перед теплообменником в бензол подают свежий и рециркулирующий водород. Сырьевая смесь проходит теплообменник 4 и испаритель 5, где нагревается до 110 °С и поступает последовательно в три реактора 6, 7 и 8, заполненные таблетированным Ni–Cr катализатором. Процесс протекает адиабатически. Температура продуктов реакции на выходе из реактора 8 не должна превышать 210 °С. На случай повышения температуры предусмотрена подача части циркуляционного газа на вход реактора 8. Мольное соотношение водород : бензол = 10 : 1. Продукты реакции из реактора 8 проходят теплообменник 4, где подогревают исходную смесь, конденсатор 9 и поступают в сепаратор высокого давления 10. Непрореагировавший водород компрессором 11 подается на вход теплообменника 4 для смешения со свежим водородом. Часть циркуляционного газа отводится для поддержания концентрации водорода в гидрирующем газе не менее 75 %. Циклогексан с примесями из сепаратора 10 редуцируется до атмосферного давления и поступает в сепаратор низкого давления 12. Растворенные газы, десорбирующиеся при редуцировании, отводятся в виде отдувок низкого давления, а циклогексан с содержанием основного продукта не менее 99,6 % выводится из системы в виде товарного продукта.

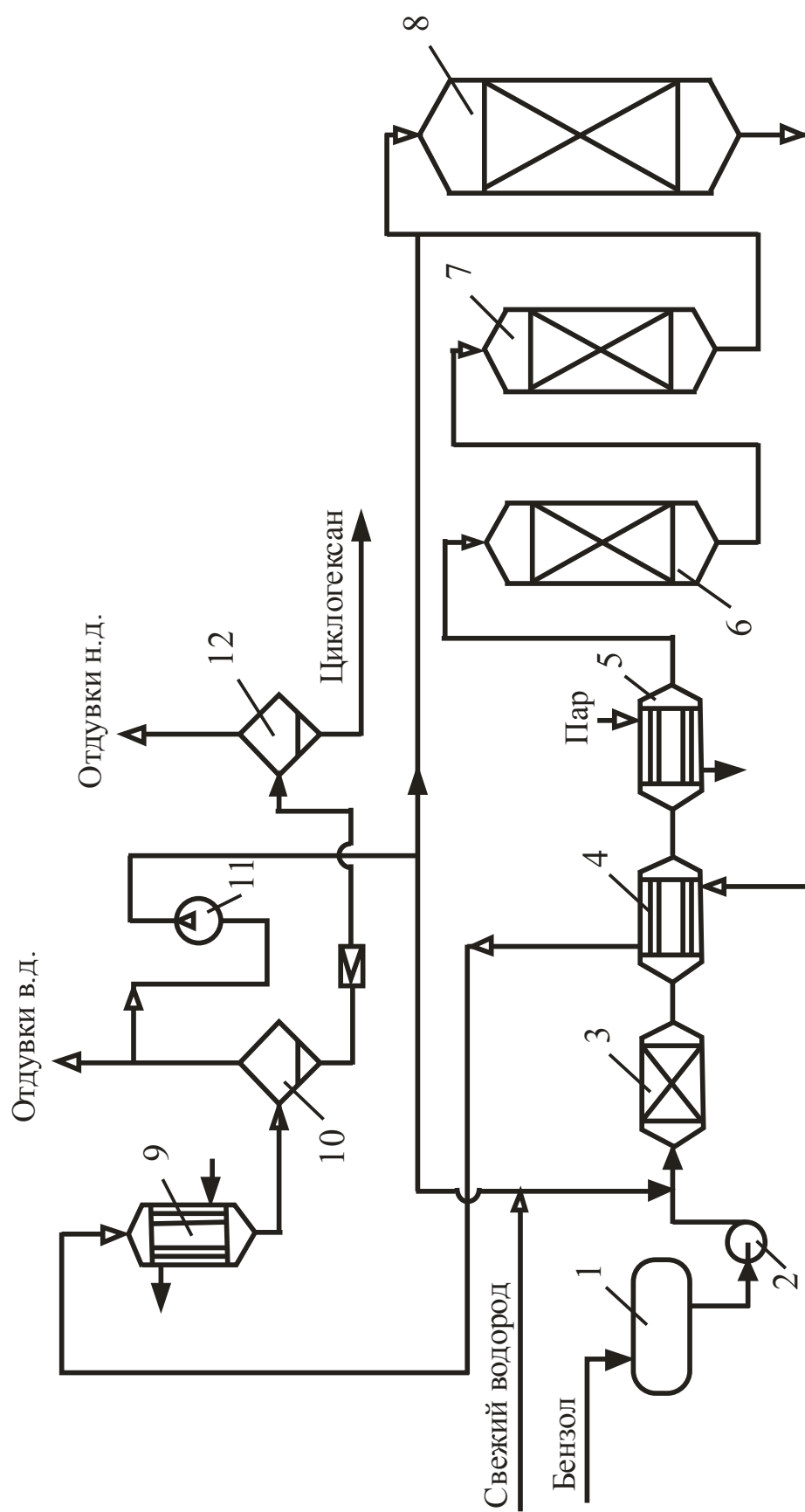


Рис. 7.3. Технологическая схема гидрирования бензола на стационарном никель-хромовом катализаторе в газовой фазе:
 1 – емкость бензола; 2 – дозировочный насос; 3 – угольный фильтр; 4 – теплообменник; 5 – испаритель; 6, 7, 8 – реакторы; 9 – конденсатор; 10 – сепаратор высокого давления; 11 – циркуляционный компрессор; 12 – сепаратор низкого давления

Продукты реакции в виде парогазовой смеси из верхней части основного реактора поступают далее во вспомогательный реактор 6, в котором происходит гидрирование непрореагировавшего в основном реакторе бензола. В реакторе 6 обеспечивается практически 100 %-ная конверсия бензола, и содержание бензола в циклогексане не превышает сотых долей процента. Продукты из вспомогательного реактора после охлаждения и конденсации в холодильнике 7 поступают в сепаратор высокого давления 8. Газообразные продукты из сепаратора 8 частично возвращаются в основной реактор с помощью циркуляционного компрессора 15, а частично сдуваются для поддержания концентрации водорода в гидрирующем газе. Циклогексан из сепаратора 8 через теплообменник 9 направляется в колонну стабилизации 10, снабженную кипятильником 11, где отпариваются легкие продукты. Пары сверху колонны поступают в конденсатор 12, где конденсируется циклогексан, а газовая смесь поступает в емкость 13. Жидкость из емкости с помощью насоса 13 направляется на верхнюю тарелку колонны стабилизации 10, где отгоняются растворившиеся газы и через холодильник 12 и емкость 13 удаляются в виде отдувок низкого давления. Кубовая жидкость колонны 10 представляет собой практически чистый циклогексан, который через теплообменник 9 направляется на потребление.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии сделана попытка обобщить обширный материал по наиболее важным и масштабным производствам промышленности органического синтеза. В рамках рабочей программы дисциплины рассмотрены процессы производства сырья для органического синтеза из природных ископаемых: природного, попутного и газа стабилизации; нефти и продуктов ее переработки; продуктов переработки каменного угля; карбоната кальция.

Представлены основные процессы переработки сырья: галогенирование, гидролиз, гидратация, дегидратация, этерификация, алкилирование и др.

Приведены технологические схемы наиболее крупнотоннажных производств и их описание.

Список рекомендуемой литературы

1. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев. – 3-е изд., перераб. – М.: Химия, 1988. – 205 с.
2. Лебедев, Н. Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев, М. Н. Манаков, В. Ф. Швец; под ред. Н. Н. Лебедева. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1984. – 375 с.
3. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс. – М.: Химия, 1991. – 447 с.
4. Салдадзе, К. М. Ионообменные высокомолекулярные соединения / К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков. – М.: Госхимиздат, 1960. – 356 с.
5. Справочник химика-технолога. Сырье и продукты промышленности органического и неорганического синтеза. Т. 1, 2. – СПб.: НПО «Профессионал», «Мир и Семья», 2002. – 977, 1141 с.
6. Адельсон, С. В. Технология нефтехимического синтеза / С. В. Адельсон, Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин. – М.: Химия, 1985. – 607 с.
7. Косинцев, В. И. Основы проектирования химических производств / В. И. Косинцев, А. И. Михайличенко, Н. С. Крашенинникова, В. М. Миронов, В. М. Сутягин. – М.: Академкнига, 2005. – 332 с.
8. Рейхсфельд, В. О. Реакционная аппаратура и машины заводов основного органического синтеза и синтетического каучука / В. О. Рейхсфельд, В. С. Шеин, В. И. Ермаков. – Л.: Химия, 1985. – 264 с.
9. Кутепов, А. М. Общая химическая технология / А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. – М.: Высш. шк., 1990. – С. 228–319.
10. Тимофеев, В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В. С. Тимофеев, Л. А. Серафимов. – М.: Химия, 2003. – 536 с.

11. Глаголева, О. Ф. Технология переработки нефти. Часть 1. Первичная переработка нефти / О. Ф. Глаголева, В. М. Капустин. – М.: Химия, 2005. – 398 с.
12. Лисицын, В. Н. Химия и технология промежуточных продуктов. М.: Химия, 1987. – 362 с.
13. Юкельсон, И. И. Технология основного органического синтеза. М.: Химия, 1968. – 688 с.
14. Соколов, Р. С. Химическая технология. Т.2. М.: Владос, 2000 . – 447 с.
15. Соколов В. З., Харлампович Г. Д. Производство и использование ароматических углеводородов.– М.: Химия, 1980. – 284 с.

Владимир Александрович Журавлев
Татьяна Сергеевна Котельникова

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Учебное пособие

Редактор З. М. Савина

Подписано в печать 11.07.11. Формат 60×84/16.