

Г. Е. Жусупова
А. И. Жусупова
Ж. А. Абилов

ТЕОРИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Учебное пособие



Алматы 2015

Г. Е. Жусупова
А. И. Жусупова
Ж. А. Абилов

ТЕОРИЯ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Учебное пособие

Алматы
«Қазақ университеті»
2015

УДК 66 (075.8)

ББК 35 я 73

Ж 93

*Рекомендовано к изданию Ученым советом
факультета химии и химической технологии
и РИСО КазНУ им. аль-Фараби
(протокол №3 от 04.03.2015 г.)*

Рецензент:

доктор химических наук, профессор *Г.Ш. Бурашева*

Жусупова Г.Е.

Ж 93

Теория химико-технологических процессов органического синтеза: учебное пособие / Г.Е. Жусупова, А.И. Жусупова, Ж.А. Абилов. – Алматы: Казак университети, 2015. – 263 с.

ISBN 978-601-04-1348-1

В учебном пособии изложена программа лекционных, семинарских и лабораторных занятий по курсу «Теория химико-технологических процессов органического синтеза», представлены методические рекомендации к лекционному материалу, перечень тем СРС, а также задачи и экзаменационные вопросы.

Пособие рекомендовано студентам 3 курса бакалавриата факультета химии и химической технологии.

УДК 66 (075.8)

ББК 35 я 73

ВВЕДЕНИЕ

Характеристика курса. Дисциплина «Теория химико-технологических процессов органического синтеза» является важнейшим разделом химической науки, тесно связанным с её отдельными дисциплинами, входит в комплекс дисциплин, формирующих современный подход к химической технологии производства важнейших органических соединений и материалов, а также лекарственных средств, получаемых на основе органических соединений или выделяемых из лекарственного растительного сырья. В данной дисциплине представлены основные понятия о химическом процессе и его характеристики, стехиометрический и кинетический анализ сложных химических реакций, теория радикально-цепных процессов, гомогенных и гетерогенных каталитических процессов, применяемых в промышленном органическом синтезе.

Цель курса – изучение фундаментальных теоретических основ химической технологии органических веществ, закономерностей протекания химических процессов основного и тонкого органического синтеза для формирования у студентов знаний основ теории химических процессов и катализа, применяемых в технологии органических веществ, с привлечением термодинамического и кинетического анализа химических реакций.

Задачи изучения дисциплины: формирование и углубление знаний студентов в области механизмов органических реакций, химической кинетики и катализа, количественное описание и расчет химических процессов, а также вопросы оптимизации химических процессов органического синтеза.

В результате изучения данной дисциплины студенты

должны знать: место и значимость химического процесса в общей цепочке последовательных химико-технологических операций получения органических веществ в промышленности.

должны уметь: проводить термодинамический и кинетический анализ химических процессов, составлять схемы механизма и кинетической модели химического процесса, анализировать различные типы химических реакций с участием радикалов, ионов и других форм частиц, образующихся в реакции.

Препреквизиты: к предшествующим дисциплинам для дисциплины «Теория химико-технологических процессов органического синтеза» относятся: неорганическая химия, органическая химия, аналитическая химия, физическая химия, спектральные и хроматографические методы анализа.

Постреквизиты: курс «Теория химико-технологических процессов органического синтеза» является теоретической и методической базой для изучения последующих дисциплин, таких как «Технология основного нефтеорганического синтеза и твердого топлива», «Химическая технология душистых веществ», «Стратегия и тактика органического синтеза», «Химическая технология БАВ растительного происхождения», «Химическая технология переработки растительного сырья» и т.д.

1

СОДЕРЖАНИЕ ЛЕКЦИЙ, СЕМИНАРСКИХ И ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ ДИСЦИПЛИНЫ. ЛИТЕРАТУРА

В таблице 1 представлены данные по соотношению лекций, семинарских и лабораторных занятий по дисциплине «Теория химико-технологических процессов органического синтеза» и указаны темы самостоятельной работы студентов (СРС).

Таблица 1

Перечень лекций, семинарских, лабораторных занятий и СРС

Недели	Название темы	Часы	Темы СРС
1	2	3	4
Модуль 1			
1	Лекция (Л) Теоретические основы химии органических веществ (классификация органических реакций, электронные эффекты, тактика и стратегия органического синтеза).	1	
	Лаб. занятия (ЛЗ) Техника безопасности в лаборатории «Химическая технология органических веществ». Приборы и лабораторная посуда. Способы очистки органических соединений и их идентификация.	2	
	Семинарские занятия (СЗ). Классификация органических соединений. Особенности углеродного атома (прочность ковалентной связи, гомологические и изологические ряды, изомерия). Примеры и упражнения по генетической связи углеводов.	1	

1	2	3	4
Модуль 2			
2.	Л. Этапы химико-технологического процесса (ХТП). Параметры технологического режима ХТП. Научные основы подготовки и переработки газообразного, жидкого и твердого видов сырья, их классификация. Принципы обогащения сырья.	1	СРС-1: 1. Происхождение нефти и газа. Первичная и вторичная переработка нефти. 2. Анализ твердых горючих ископаемых. Современные методы изучения структуры угля 3. Синтезы на основе CO и H ₂
	ЛЗ. Абсолютирование растворителей (этилового спирта, диоксана, диметилформамида (ДМФА), бутанола).	2	
	СЗ. Сравнительный анализ химических свойств углеводородов жирного ряда (алканы, алкены, алкадиены и алкины).	1	
3	Л. Гомолитические реакции. Теория радикально-цепных технологических процессов галогенирования алканов, олефинов, аренов и алкиларенов.		
	ЛЗ. Технологическая схема перегонки абсолютированных растворителей и определение их физико-химических констант. Фракционная перегонка нефти.		
	СЗ. Сравнительный анализ химических свойств углеводородов жирного и ароматического рядов.		
4	Л. Теоретические вопросы гетеролитических процессов. Механизмы гетеролитических превращений и их особенности.		
	ЛЗ. Хроматография органических веществ, определение их чистоты методами ТСХ и БХ. Колоночное хроматографирование органических веществ.		
	СЗ. Теория сравнительного галогенирования углеводородов жирного и ароматического рядов в условиях радикального и ионного хлорирования. Зависимость скорости реакции от параметров ее проведения и природы взятых веществ.		

1	2	3	4
5.	Л. Ионно-каталитические реакции: присоединение галогенов и галогеноводородов к $C=C$ и $C\equiv C$ связям; электрофильное замещение в ряду аренов; гидрогалогенирование спиртов; хлорирование спиртов, альдегидов и кетонов.	1	
	ЛЗ. Получение и химические свойства метана, этилена и ацетилена. Химические свойства бензола и толуола. Особенности их химических свойств.	2	
	СЗ. Взаимное влияние атомов в молекуле, их реакционность на примере галогенпроизводных углеводородов жирного и ароматического рядов.	1	
6.	Л. Состав нефти и свойства её компонентов. Первичная и вторичная переработка нефти. Радикально-цепной механизм термического крекинга, карбкатионный механизм каталитического крекинга.	1	СРС-3: 1. Каталитический крекинг – основной нефтепереработки. 2. Альтернативные методы получения изопрена.
	ЛЗ. Синтез галогенпроизводных углеводородов жирного ряда. Выделение сырых продуктов.	2	
	СЗ. Физико-химические основы разделения нефти, газа и угля и продуктов их переработки методами адсорбции, азеотропной и экстрактивной ректификации. Методы расчетов адсорбции, ректификации однократной, многократной и с постепенным испарением.	1	
7	Л. Особенности развития нефтехимического синтеза органических веществ.	1	
	ЛЗ. Очистка сырых продуктов галогенпроизводных углеводородов жирного ряда.	2	
	СЗ. Физико-химические характеристики процессов переработки нефти, газа и угля, термодеструктивные, термоокислительные гидрогенизационные процессы. Кинетика реакций в гомогенных и гетерогенных системах.	1	

1	2	3	4
8	Л. Основные понятия катализа технологических процессов органических веществ. Промоторы и каталитические яды.	1	СРС-4: 1. Альтернативные методы получения этиленгликоля. 2. Альтернативные методы получения ацетальдегида.
	ЛЗ. Окончательная очистка галогенпроизводных углеводородов жирного ряда и их идентификация.	2	
	СЗ. Особенности термического крекинга переработки нефти, газа и угля, тепловые эффекты, рециркуляция непревращенного сырья.	1	
9	Л. Активность, селективность, избирательность каталитических превращений.	1	
	ЛЗ. Получение и химические свойства спиртов.	2	
	СЗ. Катализаторы каталитических и гидрогенизационных процессов. Каталитический крекинг в нефтепереработке. Кинетика фазовых переходов, их использование в прогнозировании оптимальных условий разделения.	1	
10	Л. Теоретические вопросы гидратации непредельных соединений на примере технологических схем гидратации олефинов и ацетилена. Внутримолекулярная и межмолекулярная дегидратация спиртов.	1	СРС-5: 1. Технологические схемы производства гомологов спиртов. 2. Альтернативные методы получения уксусной кислоты.
	ЛЗ. Получение и химические свойства фенолов и их производных.	2	
	СЗ. Теоретические основы технологии получения спиртов и фенолов, их химические свойства.	1	
11	Л. Гидролиз и щелочное дегидрохлорирование хлорпроизводных.	1	
	ЛЗ. Получение и химические свойства карбонилсодержащих соединений и карбоновых кислот.	2	
	СЗ. Теоретические основы превращений органических соединений	1	
12	Теория сравнительной кислотности органических соединений. Химическая технология производства карбоновых кислот.	1	СРС 6: 1. Бензол в процессах переработки нефти.

1	2	3	4
	ЛЗ. Синтез сложных эфиров на примере этил- и амилацетатов, а также сложных эфиров ароматических кислот.	2	2. Альтернативные методы получения стирола
	СЗ. Сложные эфиры карбоновых кислот. Жиры и масла.	1	
13	Л. Теоретические вопросы химической технологии реакции этерификации. Технология получения этилацетата. Гидролиз и аммонолиз сложноэфирной связи. Хлорирование и дегидратация карбоновых кислот.		
	ЛЗ. Очистка сложных эфиров и их идентификация.	2	
	СЗ. Теоретические основы процессов получения карбоновых кислот, галогенсодержащих кислот.	1	
14	Л. Технологические схемы производства субстанций из промышленно значимого растительного сырья РК.	1	СРС 7: 1. Значение малеинового ангидрида в производстве ненасыщенных полиэфиров и алкидных смол. 2. Технологические схемы производства растительных лекарственных субстанций.
	ЛЗ. Разработка оптимальной технологической схемы извлечения комплекса БАВ из растительного сырья варьированием природы экстрагента, температурного режима, времени и числа экстракций.	2	
	СЗ. Показатели качества лекарственного растительного сырья и субстанций, выделяемых на их основе. Регистрация в МЗ РК лекарственных субстанций, получаемых на основе отечественного промышленно значимого растительного сырья.	1	
15	Технологические схемы производства различных лекарственных форм в виде мази, сиропа и настойки.	1	
	ЛЗ. Заклочительное занятие по лабораторному практикуму. Технологическая схема производства лекарственной субстанции из растительного сырья. Составление материального баланса.	2	
	СЗ. Заклочительное занятие по валидации технологической схемы производства субстанции в виде сухого экстракта из промышленно значимого лекарственного растительного сырья.	1	

2

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ (КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ, ТАКТИКА И СТРАТЕГИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА)

Классификация химических реакций

1. По характеру системы, в которой протекает реакция, – *гомофазные* (все компоненты, кроме катализатора, находятся в одной фазе: газофазные, жидкофазные реакции) и *гетерофазные* (компоненты находятся в двух и более фазах: газ-жидкость, жидкость-жидкость и др.).

2. По зоне протекания химической реакции – *гомогенные* (осуществляются в объеме какой-либо фазы) и *гетерогенные* (осуществляются на поверхности раздела фаз).

3. По использованию в ходе реакции катализатора – *каталитические* и *некаталитические*. Каталитические реакции, в свою очередь, подразделяются на гомогенно-каталитические (протекающие в той фазе, в которой находится катализатор) и гетерогенно-каталитические (протекающие на поверхности твердого катализатора).

4. По характеру протекания – *простые* (одностадийные) и *сложные* (многостадийные). Простыми называются реакции, в которых протекает одно необратимое превращение и не образуется иных стабильных продуктов, кроме указанных в уравнении реакции. Сложные реакции состоят из ряда простых реак-

ций или макростадий. К ним относятся обратимые, последовательные, параллельные реакции и различные их сочетания.

5. По механизму протекания – *элементарные*, протекающие непосредственно при взаимодействии исходных веществ без видимых микростадий, и *неэлементарные*, протекающие через ряд микростадий, в которых участвуют промежуточные комплексы или частицы и которых нет в стехиометрическом уравнении, например образование комплекса с катализатором.

6. По механизму действия различают *гомолитические* и *гетеролитические* реакции. Гомолитические реакции всегда протекают по радикально-цепному механизму, гетеролитические реакции – по ионному механизму с участием ионов или ионных пар.

Электронные эффекты в органических молекулах

Взаимное влияние атомов в органических молекулах передается двумя путями: *индуктивным* и *мезомерным эффектами*.

Связь между атомами с различной электроотрицательностью поляризована. Эта поляризация распространяется по цепи с постепенным затуханием через 3-4 связи и ведет к появлению частичных зарядов, обозначаемых буквой δ (дельта). Такое электронное смещение получило название индуктивного. Возникающую поляриность связи C-X принято качественно рассматривать в сравнении с полярированностью связи C-H, условно принятой за ноль (рис. 1).

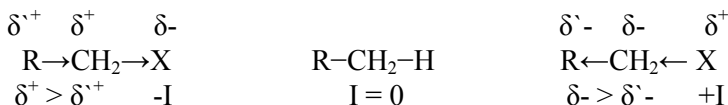


Рис. 1. Индуктивное электронное смещение

Заместитель X, притягивающий пару электронов связи сильнее, чем атом H, обладает отрицательным индуктивным эффектом (-I-эффект). Если же заместитель по сравнению с атомом H

увеличивает электронную плотность в цепи, то такое индуктивное влияние оценивается как положительное и обозначается как +I-эффект.

Графически I-эффект изображается стрелкой, совпадающей с положением валентного штриха, а ее остриё направлено в сторону более электроотрицательного атома. Алкильные группы обладают +I-эффектом (табл. 2). + I-эффект алкильных групп возрастает с увеличением числа атомов углерода и разветвленности: $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < (\text{CH}_3)_2\text{CH} < (\text{CH}_3)_3\text{C}$. Все остальные заместители обладают отрицательным индуктивным эффектом, тем большим, чем больше электроотрицательность элемента.

Таблица 2

Электронные эффекты заместителей

Заместители	Индуктивный эффект (I)	Мезомерный Эффект (M)	Соотношение индуктивного и мезомерного эффектов в сопряженных системах
Алкилы (CH_3 , C_2H_5 и т.д.)	+I	-	-
$-\text{NH}_2(\text{NAlk}_2)$	-I	+M	Электронодонор (+M >> -I)
- OH	-I	+M	Электронодонор (+M > -I)
-Oalk	-I	+M	Электронодонор (+M > -I)
Галогены	-I	+M	Электроноакцептор (-I > +M)
$>\text{C}=\text{O}$	-I	-M	Электроноакцептор (-I, -M)
$-\text{COOH}$	-I	-M	Электроноакцептор (-I, -M)
$-\text{SO}_3\text{H}$	-I	-M	Электроноакцептор (-I, -M)

Таким образом, *индуктивный эффект* возникает в случае, когда связанные между собой атомы отличаются по электроотрицательности и всегда направлен по σ -связи в сторону более электроотрицательного атома. Индуктивный эффект носит всеобщий характер и действует всегда, когда в молекуле есть различные по электроотрицательности атомы, вызывающие перераспределение электронной плотности вдоль σ -связей в зависимости от электроотрицательности атомов, образующих эти связи. В соединениях с кратными связями заместитель поляризует по индуктивному механизму не только σ -, но и π -связи.

Влияние заместителя на электронную плотность молекулы определяется *суммарным действием индуктивного и мезомерного эффектов*.

Мезомерный эффект иначе называют эффектом сопряжения, так как последнее подчеркивает то, что передача взаимного влияния (эффекта) будет связана с наличием сопряженной системы.

Влияние заместителя, передаваемое по сопряженной системе π -связей с перераспределением электронной плотности, называется *мезомерным эффектом* (М-эффект), (таблица 2).

В отличие от индуктивного эффекта мезомерный передается через всю систему сопряженных π -связей без затухания и оказывает большое влияние на свойства молекул. Сопряженная система возникает, когда к sp^2 -гибридизованному атому углерода в молекуле присоединен заместитель, содержащий в своем составе двойную связь (π, π -сопряжение) или имеющий р-орбиталь с неподеленной парой электронов (p, π -сопряжение). Разберем на примере акрилового альдегида (акролеина) и диметилвиниламина эти два вида сопряжения (рис. 2).

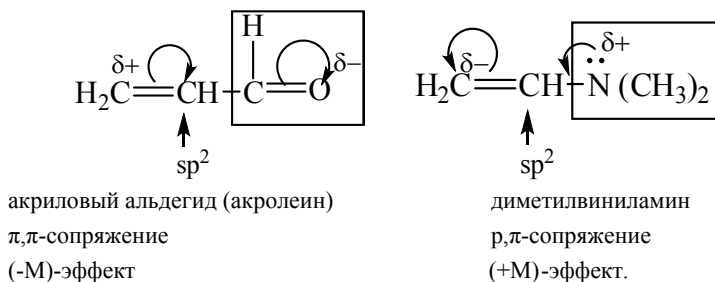


Рис. 2. Мезомерные эффекты в акролеине и диметилвиниламине

Графически перераспределение электронной плотности в системе π -связей обозначается изогнутыми стрелками, начало которых показывают, какие р- или π -электроны смещаются, а конец показывает атом, к которому они смещаются. В случае π, π -сопряжения в акриловом альдегиде на концах сопряженной

системы находятся атомы разной электроотрицательности. Поэтому π -электронное облако смещено в сторону более электроотрицательного атома и на нем появляется частичный отрицательный заряд (δ^-). В случае акролеина заместитель, т.е. альдегидная группа как заместитель, оттягивающий электронную плотность из сопряженной системы σ -связей, проявляет отрицательный мезомерный эффект, обозначаемый как (-M). В молекуле акролеина альдегидная группа является электрооакцептором, так как она понижает в ней электронную плотность. При p, π -сопряжении, наблюдаемое в диметилвиниламине, наоборот заместитель подает электронную плотность в сопряженную систему, в результате чего на нем возникает частичный положительный заряд (δ^+). На примере молекулы диметилвиниламина видно, что заместитель $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ отдает свою электронную пару в общее сопряжение и проявляет положительный мезомерный эффект (+M). Заместитель, повышающий электронную плотность в системе, называется электронодонорным, и именно таковой является диметиламинная группа в диметилвиниламине.

Тактика и стратегия органического синтеза

Создание химической схемы получения вещества обычно начинают с рассмотрения структуры целевого соединения и анализа известных химических реакций, которые могут привести к нему, исходя из более простых соединений-предшественников. При этом возможны две принципиально отличные друг от друга ситуации. Если метод синтеза целевого соединения неизвестен, в этом случае основная задача состоит в подборе химической реакции или сочетания нескольких химических реакций, которые могут привести к данному соединению. Если же возможны несколько схем синтеза, то задача сводится к выбору наиболее рационального пути. Естественно, что в первом случае задача более трудна и синтез не всегда заканчивается успешно. Рас-

смотрим на конкретном примере синтеза никотиновой кислоты (витамина PP) решение этих двух задач (рис. 3).

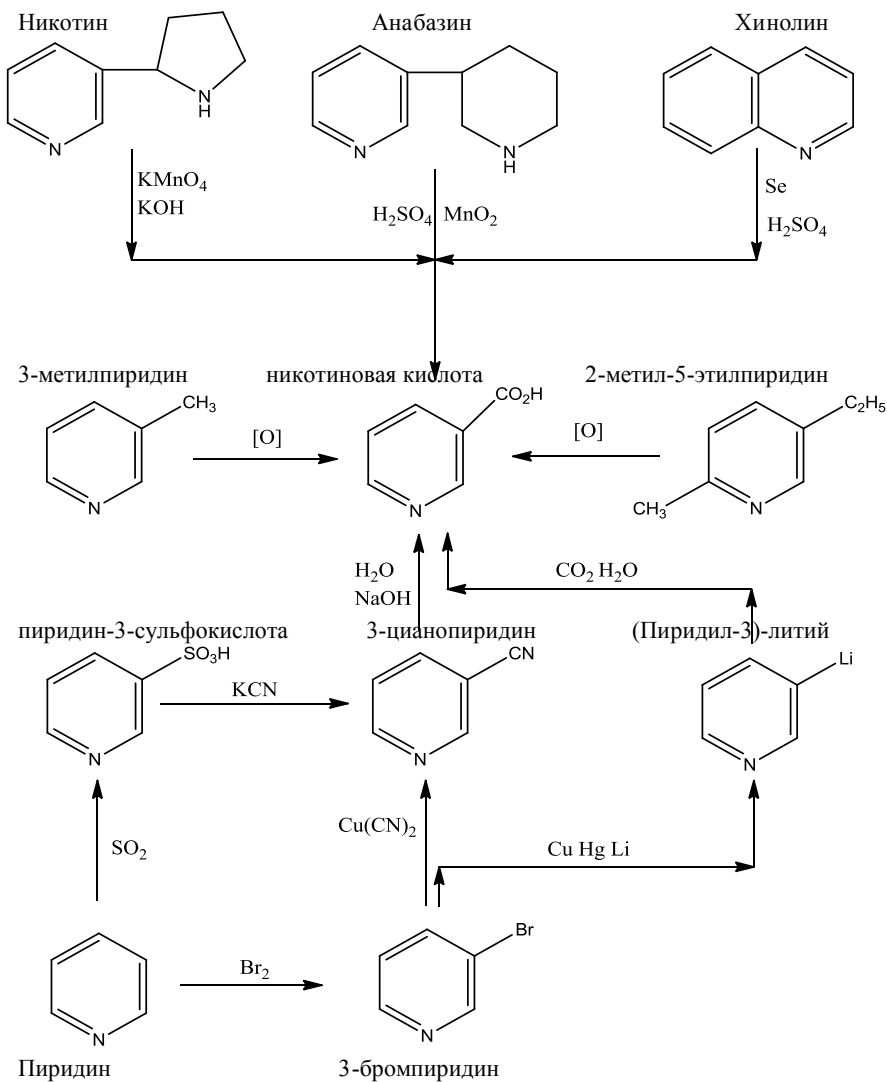


Рис. 3. Альтернативные пути синтеза никотиновой кислоты

Никотиновая кислота является 3-пиридинкарбоновой кислотой. Первый синтез никотиновой кислоты был осуществлен из никотина (алкалоид табака) с использованием реакции окисления. Это наиболее очевидный путь, поскольку исходное соединение содержит пиридиновое кольцо и заместитель в положении 3, который может быть окислен. Аналогичным путем никотиновая кислота была получена из алкалоида анабазина (выделяемого из растения *Anabasis aphylla*), однако эти способы не могли быть положены в основу промышленного получения никотиновой кислоты, поскольку оба алкалоида являются сильными ядами, а их количества, добываемые из растительного сырья, невелики.

Впоследствии были осуществлены синтезы из пиридина путем введения в него таких заместителей, как сульфогруппа и бром. Сульфогруппу заменяли на цианогруппу, которую затем омыляли до карбоксильной группы. Переход от бромпиридина к никотиновой кислоте осуществляли через литиевое производное с введением карбоксильной группы действием CO_2 и H_2O . Оба синтеза являются многостадийными, что снижает общий выход никотиновой кислоты. Более перспективными оказались синтезы, основанные на окислении алкилпиридинов – 3-метилпиридина (β -пиколин) и 2-метил-5-этилпиридина, а также хинолина. При окислении 5-пиколина перманганатом калия в щелочной среде выход никотиновой кислоты составляет 77%, в более жестких условиях возможно увеличение выхода до 92%.

3

ЭТАПЫ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА. ПАРАМЕТРЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗООБРАЗНОГО, ЖИДКОГО И ТВЕРДОГО ВИДОВ СЫРЬЯ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ. ПРИНЦИПЫ ОБОГАЩЕНИЯ СЫРЬЯ

Химико-технологическим процессом (ХТП) называют совокупность основного химического процесса с сопутствующими ему различными механическими, физическими и физико-химическими процессами (перемещение, изменение дисперсности, смешивание и разделение сырья и продуктов, тепло- и массообмен этих процессов), связанными друг с другом и проводимыми в определенной последовательности в целях получения из сырья готовой продукции. В процессе ХТП исходные вещества (сырье) перерабатываются в *конечный (целевой) или готовый продукт*.

Производство готового продукта осуществляется посредством ряда операций, к которым относятся подготовка сырья для перевода его в реакционноспособное состояние, собственно химическое взаимодействие компонентов сырья и заключительная обработка полученной реакционной смеси.

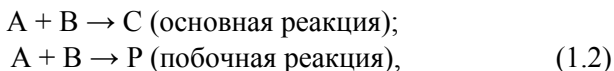
В общем случае, химико-технологический процесс состоит из трех последовательных этапов:

1. Подготовка сырья к химической переработке:



где A' , B' – сырье до подготовки; A , B – подготовленное сырье;

2. Химическое превращение подготовленного сырья в продукты реакции, например, по двум возможным схемам:



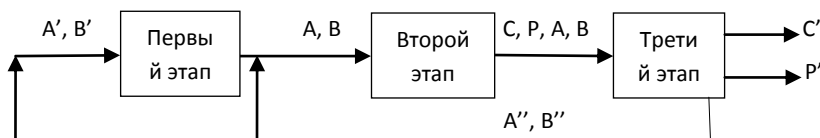
где C – целевой продукт реакции; P – побочный продукт реакции;

3. Выделение целевого продукта из реакционной смеси и его очистка:



где C' – выделенный целевой продукт; P' – выделенный побочный продукт.

Принципиальная схема химико-технологического процесса



A' , B' – сырье до подготовки; A , B – подготовленное сырье; C , P – продукты реакции (целевой и побочный); C' – выделенный целевой продукт; P' – выделенный побочный продукт; A'' , B'' – рециркулируемое сырье.

Для каждого конкретного ХТП разрабатывается соответствующий ему технологический режим, представляющий собой совокупность параметров, обеспечивающих устойчивое и максимально эффективное проведение ХТП.

Основные параметры ХТП: температура, давление, концентрация реагентов, характеристика катализатора, продолжитель-

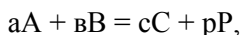
ность контактирования реагентов, объемная скорость потока реагентов и т.д.

Основными признаками химического превращения веществ являются:

- 1) химизм, включающий информацию о степени сложности протекающих реакций, их количестве и стехиометрии;
- 2) особенности термодинамики;
- 3) кинетические закономерности протекания ХТП;
- 4) фазовая характеристика ХТП.

С точки зрения химизма ХТП делят на простые и сложные.

Простой ХТП можно описать одним стехиометрическим уравнением превращения исходных реагентов, например, А и В в продукты С и Р:



где *a, b, c, p* – *стехиометрические коэффициенты*

При этом не все продукты основной реакции могут представить одинаковую практическую ценность, поэтому их делят на целевые и побочные, которые могут найти применение или являются отходами производства соответственно.

Сложный ХТП описывают более чем одним стехиометрическим уравнением, т.е. кроме основной реакции протекают параллельные, последовательные и параллельно-последовательные превращения реагентов и продуктов. Это также приводит к появлению побочных продуктов. Таким образом, сложный ХТП всегда включает основную реакцию, дающую целевые продукты (иногда вместе с побочными) и побочные реакции, приводящие к образованию побочных продуктов.

Основные технологические критерии эффективности ХТП.

Для оценки качества ХТП используют количественные технологические показатели:

- 1) степень превращения сырья;
- 2) селективность (избирательность) образования и выход продукта;
- 3) производительность реактора или установки;

- 4) интенсивность работы реактора или катализатора;
- 5) расходные коэффициенты по реагентам, другим веществам и энергии.

Эти показатели характеризуют степень совершенства ХТП. Рассмотрим основные показатели на примере реакции, которую будем считать основной реакцией ХТП.



1. *Степень превращения (степень конверсии) реагента (X)* – это отношение количества превращенного реагента к введенному в реакционную систему количеству этого реагента. Количество реагента могут быть выражены в единицах массы, молях, мольных потоках (количество молей вещества, поступающее в реактор или выходящее из реактора в единицу времени) и даже в единицах объема, взятых при одинаковых условиях (температуре и давлении).

Степень превращения (или конверсия) исходного реагента определяется по формуле:

$$X_A = \frac{(G_{A_0} - G_A)}{G_{A_0}}; \quad X_A = \frac{(N_{A_0} - N_A)}{N_{A_0}} \quad (2),$$

где G_{A_0} и G_A – массы введенного и непрореагировавшего реагента А, соответственно; N_{A_0} и N_A – те же величины, выраженные в молях.

Если объем реакционной системы остается постоянным в ходе ХТП, то во всех расчетах количества веществ могут быть заменены их молярными концентрациями. При использовании формул (2) степень превращения получают в долях единицы, а умножив полученное значение на 100%, получают величину X в процентах.

2. *Выходом продукта по данному реагенту* называют отношение количества реагента, превратившегося в данный продукт, к количеству этого реагента, введенного в систему. Эквивалент-

ная формулировка: *выход продукта по данному реагенту* – это отношение количества продукта, полученного практически, к количеству этого продукта, которое должно быть получено из введенного количества данного реагента в соответствии с уравнением реакции. Обе формулировки выражаются одной формулой. Для уравнения (1) выходы продукта Р на реагенты А и В выражаются формулами (3):

$$\eta_P^A = \frac{N_P \cdot a}{N_{A_0} \cdot p}; \quad \eta_P^B = \frac{N_P \cdot b}{N_{B_0} \cdot p} \quad (3)$$

где N_P , N_{A_0} и N_{B_0} – количества молей продукта Р, полученное в реакции (1), и реагентов А и В, введенных в реакционную систему, соответственно, a , b и p – стехиометрические коэффициенты реакции (1).

Для уточнения связи формулы (3) с двумя формулировками определения выхода перепишем ее для реагента А в двух видах: (4) – для первой формулировки и (5) – для второй формулировки.

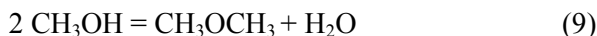
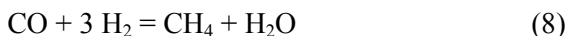
$$\eta_P^A = \frac{N_P \left(\frac{a}{p} \right)}{N_{A_0}} \quad (4)$$

$$\eta_P^A = \frac{N_P}{N_{A_0} \left(\frac{p}{a} \right)} \quad (5)$$

Выражение $N_P \left(\frac{a}{p} \right)$ в формуле (4) – это количество молей реагента А, из которого образуется N_P молей продукта Р в соответствии с уравнением (1) и т.д.

Выход можно рассчитывать для каждого из продуктов по любому из реагентов (а то и по всем реагентам основной реакции). Чаще выход рассчитывают для наиболее ценного (целевого) продукта на наиболее дорогой из реагентов.

Например, в синтезе метанола из синтез-газа наряду с основной (6) реакцией идут побочные реакции (7-9).



Выход метанола ($\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}$) в соответствии со стехиометрией уравнения (6) по оксиду углерода (II) рассчитывают по формуле (10), а по водороду – по формуле (11).

$$\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{CO}} = \frac{N_{\text{CH}_3\text{OH}}}{N_{\text{CO}_0}} \quad (10)$$

$$\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{H}_2} = \frac{2 \cdot N_{\text{CH}_3\text{OH}}}{N_{\text{H}_{20}}} \quad (11),$$

где $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$ – полученное количество молей метанола, N_{CO_0} и $N_{\text{H}_{20}}$ – введенные в систему количества молей CO и H₂.

Селективность образования продукта по реагенту (ϕ) – это отношение количества этого реагента, превратившегося в продукт, к общему количеству превратившегося реагента. В отличие от выхода, селективность не учитывает не превратившийся реагент, поэтому этот показатель более чувствителен к соотношению различных направлений химического превращения. Для реакции (1) селективность образования продукта Р по реагентам А и В выразится формулами (12) и (13), в знаменателе которых, в отличие от формул для выхода (4) и (5), количество превращенного реагента. Символом N обозначены мольные количества

веществ или мольные потоки (для открытых систем, работающих в стационарном режиме).

$$\varphi_P^A = \frac{N_P \cdot a}{(N_{A_0} - N_A) \cdot p} \quad (12)$$

$$\varphi_P^B = \frac{N_P \cdot b}{(N_{B_0} - N_B) \cdot p} \quad (13)$$

Для селективности так же, как для выхода, есть второе определение: **селективность** – это отношение количества полученного практически продукта, к количеству этого продукта, которое должно было быть получено из прореагировавшего количества реагента в соответствии со стехиометрией реакции, по которой образуется этот продукт. Если продукт образуется по нескольким реакциям, то селективность, как правило, рассчитать нельзя.

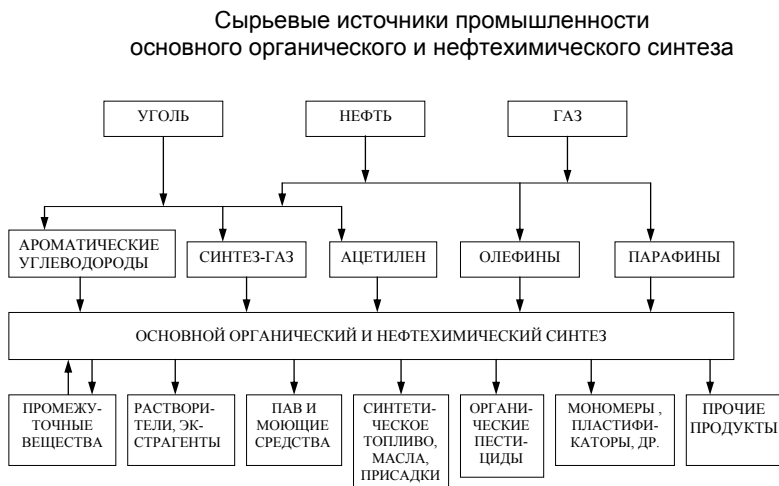


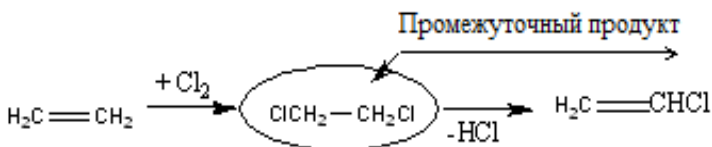
Рис. 4. Сырьевые источники и продукты основного органического и нефтехимического синтеза

Как видно из данных, представленных на рисунке 4, в процессах их физического разделения, термического или каталитического расщепления (путем крекинга, пиролиза, риформинга и конверсии) получают пять главных групп, которые являются исходными веществами для синтеза многих тысяч других соединений:

1. Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, нафталин).
2. Оксид углерода и синтез-газ (смесь CO и H₂).
3. Ацетилен.
4. Олефины (этилен C₂H₄, пропилен C₃H₆, бутены C₄H₈, пентены или амилены C₅H₁₀).
5. Парафины (от метана до углеводородов C₁₅-C₄₀).

Продукты основного органического и нефтехимического синтеза отличаются большим многообразием строения, свойств и областей применения. Это различные углеводороды, хлор- и фторпроизводные, спирты и фенолы, простые эфиры, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты и их производные (сложные эфиры, ангидриды, нитрилы и др.), амины и нитросоединения, вещества, содержащие серу и фосфор, и т.д. По назначению все они подразделяются на две группы: промежуточные продукты для синтеза других веществ в этой же или других отраслях органической технологии и продукты целевого применения в разных отраслях народного хозяйства.

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



То же относится ко многим другим хлорпроизводным, альдегидам, олефиноксидам и прочим продуктам. Роль, масштабы производства и ассортимент промежуточных продуктов очень велики, так как синтез даже сравнительно простых, а тем более сложных органических соединений из парафинов, олефинов и других соединений протекает через ряд промежуточных стадий.

Растворители и экстрагенты. Синтетические растворители должны быть малотоксичными, легкодоступными и дешевыми (табл. 3). Температура кипения их не должна быть слишком низка во избежание чрезмерных потерь и не должна быть слишком высока, чтобы их можно было регенерировать путем отгонки. Растворители и экстрагенты применяют для выделения ароматических углеводородов из продуктов переработки нефти, в процессах азеотропной и экстрактивной перегонки, для извлечения жиров и масел из природных веществ. В химической промышленности их часто используют, например, для очистки и перекристаллизации как абсорбенты газов и паров (ацетилен и летучих веществ, уносимых газами), при синтезе полимеров (особенно в лакокрасочной промышленности). В медицине и фармацевтической промышленности растворители применяют для экстракции важнейших различных групп биологически активных соединений из растительного сырья и выделения лекарственных субстанций в виде густых и сухих экстрактов, а также для получения ряда других лекарственных средств. В машиностроении и металлообработке растворителями обезжиривают и очищают детали. При помощи экстрагентов-комплексообразователей выделяют соединения урана, редких и рассеянных элементов из руд. Синтетические растворители и экстрагенты могут принадлежать к различным группам органических соединений.

Это хлорпроизводные углеводородов (тетрахлорметан, дихлорметан, три- и тетрахлорэтилен), спирты (этанол, пропанол, бутанолы, пентанолы), целлозольвы, простые эфиры (диэтиловый, диизопропиловый и высшие), кетоны (ацетон, метилэтилкетон, изобутилметилкетон), сложные эфиры (этил-, бутил- и

амилацетат), а также диметилформамид $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ и др.

Таблица 3

Свойства растворителей и экстрагентов

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость	Температура кипения, °C	Плотность при 20 °C, г/см ³	Поверхностное натяжение при 20 °C, н/м $\times 10^3$	Вязкость при 20 °C, мПа с
Вода очищенная	78,2	100,00	1,000	72,75	1,00
Спирт метиловый	37,9	64,60	0,793	22,99	0,60
Спирт этиловый	25,2	78,39	0,789	22,03	1,20
Ацетон	20,7	56,24	0,790	23,70	0,32
Спирт пропиловый	19,7	97,20	0,804	22,90	2,23
Дихлорэтан	10,3	83,50	1,260	32,20	0,89
Метилен хлористый	9,1	40,00	1,330	27,50	0,45
Этилацетат	6,0	77,15	0,900	23,75	0,49
Хлороформ	4,7	61,26	1,490	27,14	0,57
Эфир этиловый	4,2	34,50	0,710	16,49	0,23
Бензол	2,3	78,50	0,880	28,87	0,65
Углерод четыреххлористый	2,2	76,80	1,595	25,68	0,97
Гексан	1,9	68,74	0,659	1,41	0,31

Синтетические поверхностно-активные и моющие вещества содержат в молекуле гидрофобную группу и наряду с ней гидрофильную (полярную) группировку, способную к сольватации водой. Например, в обычном мыле, состоящем из натриевой соли стеариновой или пальмитиновой кислоты RCOONa роль этих групп выполняют соответственно длинная углеводородная цепь и карбоксилатная группа. Ввиду такой особенности строения поверхностно-активное вещество (ПАВ) концентрируется на поверхности раздела фаз, ориентируясь своей гидрофобной группой к масляно-жировому компоненту системы, а гидро-

фильной – к воде. В результате значительно уменьшается поверхностное натяжение, что способствует хорошему смачиванию материала и переходу загрязнений в воду. ПАВ обладают также эмульгирующими и диспергирующими свойствами, пенообразующей способностью. Поверхностно-активные и моющие вещества особенно широко применяют в быту для стирки тканей и изделий из них и чистки различных предметов. В текстильной промышленности их используют для обработки тканей перед крашением, для мойки шерсти и волокна, в машиностроении и металлообработке – при резании металлов, для очистки деталей от масел и механических загрязнений, в парфюмерной промышленности – как компоненты туалетного мыла и косметических средств. В химической технологии они служат эмульгаторами при гетерофазных реакциях (в особенности при эмульсионной полимеризации), для изготовления стабильных эмульсий пестицидов, используемых в быту и сельском хозяйстве. ПАВ применяют при флотации руд, в производстве пенобетонов и других строительных материалов, в нефтяной промышленности, где их использование позволяет существенно повысить выработку месторождений. Поверхностно-активные и моющие вещества разделяют на ионогенные и неионогенные, отличающиеся наличием или отсутствием групп, способных к диссоциации в водных растворах. Ионогенные вещества, в свою очередь, бывают анионо- и катионоактивными, в которых поверхностно-активные свойства определяются соответственно анионом или катионом, образующимся при диссоциации. К синтетическим анионоактивным широко используемым моющим веществам принадлежат алкиларенсульфонаты $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{ONa}$, алкилсульфонаты RSO_2ONa и алкилсульфаты ROSO_2ONa с алкильными группами $\text{C}_{12}\text{--C}_{18}$ (рис. 5).

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



Рис. 5. Схематическое изображение гидрофобной и гидрофильной части ПАВ

Неионогенные моющие вещества синтезируют из этиленоксида и различных органических соединений – карбоновых кислот, спиртов, аминов и других веществ с активными атомами водорода. Гидрофильные свойства им придает оксиэтильная цепь, например $R(OCH_2CH_2)_nOH$. В целях улучшения моющих свойств и уменьшения расхода ПАВ их смешивают с различными добавками; эти композиции называются *моющими средствами* (в отличие от моющих веществ). В их рецептуру (например, стиральных порошков) входят фосфат, пирогосфат или гексаметафосфат натрия, силикат, сульфат и карбонат натрия, пербораты, карбоксиметилцеллюлоза. Одни из них добавляют для создания слабощелочной среды или улучшения коллоидной структуры раствора, другие служат отбеливателями либо предотвращают обратное отложение загрязнений на ткани. Поскольку поверхностно-активные вещества после их употребления попадают в сточные воды, важным требованием является высокая степень их биоразлагаемости, т.е. способности к окислению в безвредные вещества под влиянием микроорганизмов, находящихся в естественных водоемах. Это налагает определенные ограничения на строение входящего в состав ПАВ углеводородного остатка, который не должен быть разветвленным.

Синтетическое топливо, смазочные масла и добавки к ним (синтетические моторные и ракетные топлива, смазочные масла, присадки, улучшающие свойства топлив и масел, антифризы, препятствующие замерзанию охлаждающих жидкостей, тормозные и гидравлические жидкости), являющиеся продуктами основного органического и нефтехимического синтеза, имеют важное значение в автомобильном транспорте, авиации, ракетной технике и других областях. Они необходимы для эксплуатации двигателей в широком интервале температур (от минус 60 до 300 °С и выше), возможности их запуска при низкой температуре, высокие нагрузки при большом числе оборотов и должны быть малолетучими, не вызывать коррозию металлов, не застывать при низкой температуре, достаточно противостоять окислению и термическому разложению. Ценным качеством смазочных масел является малая зависимость вязкости от температуры. К специальным маслам предъявляют требования высокой теплостойкости, обеспечивающих возможность их длительной работы при 300-400 °С. Синтетические смазочные масла принадлежат к нескольким группам органических соединений, важнейшими из которых являются синтетические углеводороды (низшие полимеры олефинов и алкилированные ароматические углеводороды), сложные эфиры двухосновных карбоновых кислот и высших одноатомных спиртов, а также высших монокарбоновых кислот и многоатомных спиртов, высококипящие фторуглероды и фторхлоруглероды (атомы водорода в них полностью замещены на галоген); кремнийорганические полимеры с силоксановой связью Si-O-Si. Важное значение имеют различные присадки, повышающие эксплуатационные качества топлив и масел и их стабильность при хранении. Антиокислительные присадки к топливу и смазочным маслам, а также к полимерам (например, алкилированные фенолы) замедляют цепные реакции автоокисления. Другие присадки понижают температуру застывания масел (депрессоры), улучшают их вязкостные свойства (вязкостные присадки), препятствуют коррозии металлов (ингибиторы коррозии) и т.д.

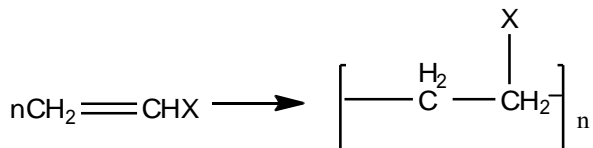
Пестициды и химические средства защиты растений

Пестицидами (или *ядохимикатами*) называют вещества, обладающие токсичными свойствами по отношению к тем или иным живым организмам – от бактерий и грибов до растений и вредных животных. Значительная часть пестицидов применяется в сельском хозяйстве в качестве химических средств защиты растений; кроме того, их используют в быту для борьбы с распространителями болезней и эпидемий и т.д. Различают несколько групп пестицидов, оказывающих специфическое действие на различные живые организмы. Фунгициды и бактерициды активны в отношении самых низших организмов – грибов и бактерий. В сельском хозяйстве их применяют для борьбы с различными болезнями культурных растений. Бактерициды, не токсичные для человека, используют в консервной промышленности, а другие (например, пентахлорфенол) – для консервации древесины, в медицине и других областях. Инсектициды используют для уничтожения вредных насекомых и их личинок. В отличие от инсектицидов, репелленты только отпугивают насекомых. Важную группу пестицидов составляют гербициды и дефолианты, действующие на растения. *Гербициды* используют для борьбы с сорняками, а *дефолианты* – для уничтожения листовного покрова полезных растений в целях облегчения механизированной уборки урожая. *Зооциды* – препараты для борьбы с теплокровными вредителями-грызунами. Очень важное требование к большинству пестицидов – строгая избирательность их действия. Так, гербициды, уничтожая сорняки, не должны влиять на полезные растения. Все химические средства защиты растений, как правило, должны быть малотоксичными в отношении человека, животных и птиц. Ценным их свойством является способность к постепенному разложению в природных условиях с образованием нетоксичных соединений. Среди пестицидов имеются органические вещества многих классов: хлорпроизводные, азот- и серосодержащие соединения, производные кислот фосфора и др. Ассортимент производства пестицидов непрерывно увеличивается. Это объясняется открытием

новых, более эффективных и избирательных или менее токсичных препаратов, а также необходимостью постоянно применять новые вещества, так как к длительно применяемым средствам постепенно вырабатывается иммунитет.

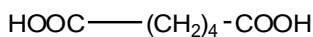
Мономеры и исходные вещества для полимерных материалов

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

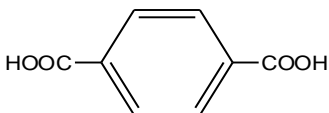


Сополимеризация двух или более разных мономеров дает полимеры, макромолекулы которых состоят из чередующихся в различном порядке звеньев исходных мономеров: $n\text{X} + m\text{Y} \text{---} \text{X}\text{---}\text{Y}\text{---}\text{X}\text{---}\text{X}\text{---}\text{Y}\text{---}\text{X}\text{---}\text{Y}\text{---}\text{Y}\text{---}\text{X}\text{---}\text{X}\text{---}\text{X}\text{---}$ и т.д. При поликонденсации, как правило, выделяется низкомолекулярное вещество (H_2O , HCl и др.), а состав образующихся полимеров отличается от состава взятых реагентов. Последние поэтому правильнее называть не мономерами, а *исходными веществами для синтеза поликонденсационных полимеров*. Чтобы происходил непрерывный рост макромолекулы, исходные вещества должны иметь не менее двух функциональных групп, способных реагировать друг с другом. Так, при образовании полиэфиров взаимодействуют гидрокси- и карбокси-группы. Среди полимеризующихся мономеров наибольшее значение получили соединения с двойной углерод-углеродной связью (моноолефины: этилен, пропилен, изобутен; диены: бутадиен-1,3 и изопрен, стирол, винилацетат).

Важны также различные галогенсодержащие мономеры, например, винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, акриловые мономеры, например акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CHCN}$, метилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$. Исходные вещества для поликонденсационных процессов принадлежат к разнообразным ди- и полифункциональным соединениям. Это – фосген COCl_2 , дикарбоновые кислоты, их ангидриды и хлорангидриды, поликарбоновые кислоты и их ангидриды, гликоли и полигликоли, диамины:



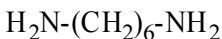
– адипиновая кислота



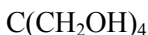
– терефталевая кислота



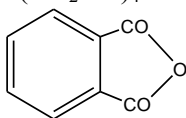
– глицерин



– гексаметилендиамин



– пентаэритрит



– фталевый ангидрид

Фенол, формальдегид, меламина, их гомологи и аналоги приобрели большое значение для производства фенолальдегидных, карбамино- и меламиноформальдегидных полимеров. Ряд дихлорпроизводных $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$, кремнийорганических соединений R_2SiCl_2 и диизоцианатов $\text{OC}=\text{NRN}=\text{CO}$ применяют для производства полисульфидов, силоксановых полимеров, полиуретанов. При реакциях полимеризации и поликонденсации очень важное значение имеет чистота реагентов. Содержащиеся в них примеси могут ингибировать реакцию или обрывать рост цепи молекулы при полимеризации, нарушать нужное соотношение исходных веществ при поликонденсации, приводя к полимерам со слишком малой молекулярной массой и пониженными техническими показателями. В этом отношении к продуктам

основного органического и нефтехимического синтеза предъявляют очень высокие требования, причем чистота мономеров нередко должна соответствовать содержанию основного вещества 99,8-99,9% и более.

Пластификаторы и другие вспомогательные вещества для полимерных материалов. Пластификаторами (или мягчителями) называют вещества, добавляемые к некоторым полимерам в количестве до 30-40% для улучшения их пластических, эластических свойств. Полимеры должны быть достаточно текучими, во-первых, при переработке полимеров прессованием, вальцеванием и другими методами, во-вторых, при эксплуатации готовых изделий, которые должны отличаться достаточной эластичностью, не растрескиваться при хранении и работе и т.д. Одной из важнейших групп пластификаторов являются высококипящие сложные эфиры, например дибутил- и диоктилфталаты, трикрезилфосфат, некоторые эфиры высших спиртов с дикарбоновыми кислотами или высших карбоновых кислот с двухатомными спиртами. В качестве мягчителей для синтетических каучуков наряду с минеральными маслами применяют синтетические продукты – алкилароматические углеводороды, низшие полиолефины и др. Пластификаторы должны быть совместимы с полимером и отличаться низкой летучестью. Промышленность основного органического и нефтехимического синтеза производит также инициаторы и катализаторы (ускоряющие полимеризацию), регуляторы и ингибиторы (ограничивающие рост цепи или вообще препятствующие полимеризации), стабилизаторы, позволяющие избежать разложения полимерных материалов при эксплуатации изделий.

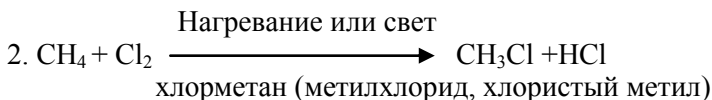
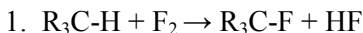
Таким образом, основной органический и нефтехимический синтез, получая сырье от коксохимической и нефтеперерабатывающей промышленности, обеспечивает синтетическими продуктами все остальные отрасли органической технологии и, кроме того, поставляет ряд продуктов целевого назначения.

4

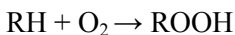
ГОМОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ. ТЕОРИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ АЛКАНОВ, ОЛЕФИНОВ, АРЕНОВ И АЛКИЛАРЕНОВ

К радикально-цепным гомолитическим реакциям, имеющим важное практическое значение и протекающим в газовой и жидкой фазах, относятся нижеследующие.

Фторирование и хлорирование (замещение)

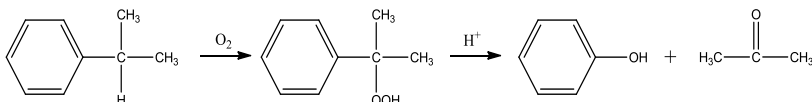


Окисление

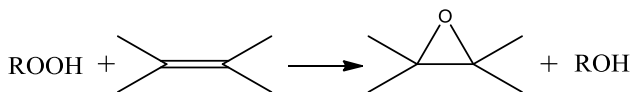


Получение гидропероксида – важная стадия во многих процессах, например:

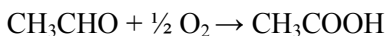
1) из кумола получают вначале гидропероксид кумола, затем его разлагают разбавленной серной кислотой с одновременным образованием фенола и ацетона:



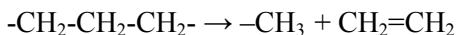
2) в реакциях эпоксидирования олефинов:



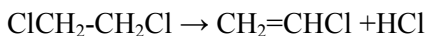
3) в получении уксусной кислоты окислением ацетальдегида под действием кислорода:



Крекинг и пиролиз углеводородов



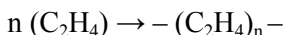
Дегидрохлорирование



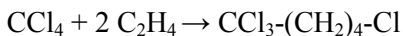
Дегидрирование



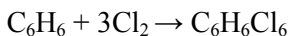
Полимеризация олефинов, например, этилена



Теломеризация



Аддитивное (присоединительное) хлорирование



Стадии радикально-цепных процессов:

I. Зарождение цепи (появление радикалов).

II. Продолжение (или развитие) цепи (образование продуктов и регенерация радикалов).

III. Разветвление цепи (необязательно есть в механизме, приводит к увеличению количества активных частиц).

IV. Обрыв цепи.

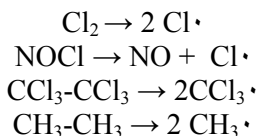
Рассмотрим все стадии радикально-цепных процессов.

I. Зарождение цепи

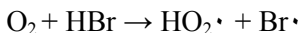
1. Термическое инициирование

Результатом инициирования цепи является гомолитическая диссоциация связи. Энергия диссоциации D – положительная величина, а реакция диссоциации – эндотермический процесс. Под действием тепла становится возможным разрыв связи. Прочность (энергия диссоциации) связи коррелирует с температурой, при которой необходимо проводить термическое инициирование. Чем прочнее связь, тем выше необходимая температура.

Высокотемпературные процессы:



Некоторые процессы не мономолекулярны, например:

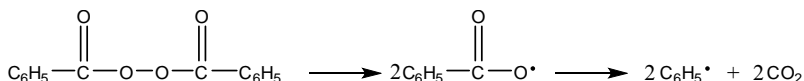


Здесь энтальпия реакции определяется не только разрывом связи H-Br.

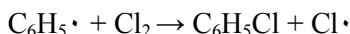
2. Химическое инициирование

Для того чтобы понизить температуру инициирования, т.е. для галогенирования термолабильных веществ, можно вводить специальные вещества (инициаторы) с низкой

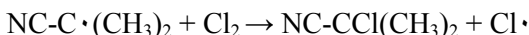
энергией диссоциации какой-либо связи. Инициаторы способны разлагаться на свободные радикалы при умеренных температурах, чаще всего, пероксид бензоила и 2,2-азо-бис-изобутиронитрил (порофор). Образовавшиеся свободные радикалы, взаимодействуя с молекулой хлора, быстро дают атомы хлора:



Пероксид бензоила



2,2-азо-бис-изобутиронитрил

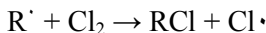
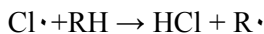


3. Фотохимическое инициирование (видимым светом, УФ-светом)

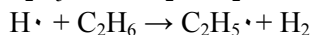
Молекулы поглощают кванты энергии и переходят из основного в возбужденное состояние. При достаточной энергии кванта происходит разрыв связей и образование свободных радикалов. Скорость распада при этом не зависит от температуры и определяется интенсивностью облучения. При этом рвется наиболее слабая связь, и образуются радикалы.

II. Продолжение (развитие) цепи

Один радикал дает один радикал. Например, заместительное хлорирование:

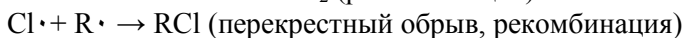
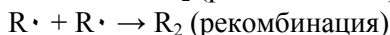
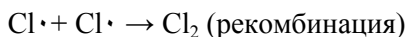


или пиролиз:

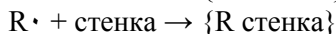
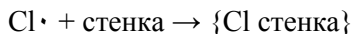


III. Обрыв цепи

Квадратичный обрыв:



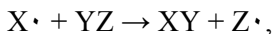
Линейный обрыв (на стенке):



Энергия активации рекомбинации (но не диспропорционирования) двух радикалов равна нулю. Активационный барьер линейного обрыва очень низкий. Предэкспоненциальные множители разных, близких по типу реакций рекомбинации, примерно равны между собой. Таким образом, поскольку константы скорости примерно одинаковы, то можно судить о преимущественном протекании того или иного обрыва цепи.

Метод Поляни – Семенова

- Метод используется для приближенной оценки энергии активации по величине теплового эффекта реакции.
- Применим, главным образом, к реакциям радикального отрыва



которые часто являются стадиями продолжения цепи. Этот метод может быть использован для оценки вероятности протекания той или иной стадии продолжения цепи.

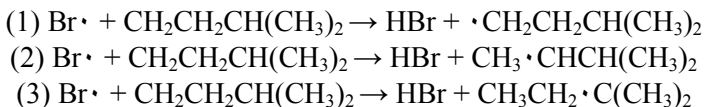
– Соотношения для расчета:

$$E_a = 11.5 - 0.25 \Delta H \text{ ккал/моль (для экзотермических реакций)}$$
$$E_a = 11.5 + 0.75 \Delta H \text{ ккал/моль (для эндотермических реакций)}$$

- ΔH можно при этом оценивать по разности энергий рвущихся и образующихся связей.
- Точность расчетов по методу Поляни – Семенова составляет ± 3 ккал/моль.

Пример использования уравнений Поляни – Семенова

Предположим необходимо решить вопрос о преимущественном направлении реакции продолжения цепи в радикально-цепном бромировании изопентана. Возможны варианты реакции с отщеплением первичного, вторичного и третичного атомов водорода от изопентана с образованием первичного, вторичного и третичного радикалов соответственно:



Для того, чтобы воспользоваться методом Поляни – Семенова необходимо задаться какой-либо температурой (пусть $T=554$ К) и знать энергии связи, чтобы рассчитать энтальпии реакций. Энергия разрыва связи Н-Вг равна 87,5 ккал/моль, а энергия разрыва С-Н связи для первичного, вторичного, третичного атомов водорода равны 94, 89 и 85 ккал/моль соответственно. Энтальпии реакций равны разности между энергиями рвущихся и образующихся связей, т.е.

$$\Delta H = D_{\text{C-H}} - D_{\text{H-Br}}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}\Delta H_{(1)} &= 94 - 87,5 = 6,5 \text{ ккал/моль} \\ \Delta H_{(2)} &= 89 - 87,5 = 1,5 \text{ ккал/моль} \\ \Delta H_{(3)} &= 85 - 87,5 = -2,5 \text{ ккал/моль}\end{aligned}$$

Первые две реакции эндотермические, для них:

$$\begin{aligned}E_{a(1)} &= 11,5 + 0,75 \times 6,5 = 16,4 \text{ ккал/моль} \\ E_{a(2)} &= 11,5 + 0,75 \times 1,5 = 12,6 \text{ ккал/моль},\end{aligned}$$

а третья реакция экзотермическая, поэтому:

$$E_{a(3)} = 11,5 - 0,25 \times 2,5 = 10,9 \text{ ккал/моль}.$$

Учитывая, что выражения для скоростей по закону действия масс одинаковые, а предэкспоненциальные множители для сходных реакций примерно равны, получаем:

$$\begin{aligned}W_{(3)} / W_{(1)} &= \exp([E_{a(1)} - E_{a(3)}] / RT) = 147 \\ W_{(2)} / W_{(1)} &= \exp([E_{a(1)} - E_{a(2)}] / RT) = 31 \\ W_{(3)} : W_{(2)} : W_{(1)} &= 147 : 31 : 1\end{aligned}$$

Последнее соотношение показывает насколько идет быстрее третья реакция по сравнению со второй и первой.

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

Галогенирование – один из важнейших процессов органического синтеза, на его основе в крупных масштабах получают:

- 1) хлорорганические промежуточные продукты (1,2-дихлорэтан, хлоргидрины, алкилхлориды). Нуклеофильным об-

меном хлора или реакциями отщепления (дегидрохлорирования) можно получить ряд ценных веществ;

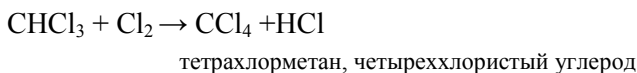
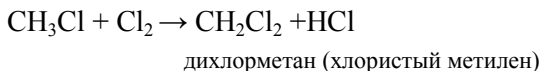
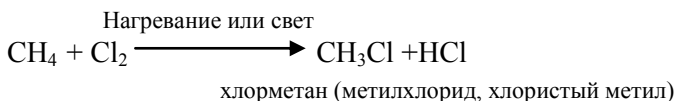
- 2) хлор- и фторорганические мономеры (винилхлорид, тетрафторэтилен);
- 3) хлорорганические растворители (дихлорметан, тетрахлорметан, три- и тетрахлорэтилены);
- 4) хлор- и броморганические пестициды (гексахлорциклогексан, хлорпроизводные кислот и фенолов).

Кроме того, галогенопроизводные используют в качестве холодильных агентов (фреоны), в медицине (хлораль, хлорэтан), в качестве пластификаторов, смазочных масел и т.д.

Галогенопроизводные углеводородов получают тремя основными путями: замещением, присоединением и расщеплением. Реакции замещения галогеном атомов водорода в парафинах, олефинах и ароматических углеводородах, а также реакции присоединения галогенов по $C=C$ и $C_{ар}-C_{ар}$ связям относятся к *радикально-цепным процессам*.

Основными структурными особенностями, определяющими химическую инертность алканов, являются связи $C-C$ и $C-H$, отсутствие поляризации обеих связей, малая степень их поляризуемости и отсутствие у углерода относительно низких вакантных d атомных орбиталей. Действие этих трех факторов сильно затрудняет задачу нахождения места атаки для электрофильного или нуклеофильного реагента, совместимого с его электронной природой. Вследствие этого характерными реакциями алканов являются реакции радикального замещения (S_R), протекающие по цепному механизму. Радикальная атака направляется на электронную пару атомов водорода, присоединенных к атому углерода, богатому электронами. Алканы реагируют с галогенами (кроме йода), или в темноте при $250\text{ }^{\circ}C$, или при комнатной температуре на свету, образуя смеси галогеналканов. Соотношение продуктов зависит от соотношения реагентов. Чем выше концентрация хлора, тем больше относительное содержание высших хлорированных продуктов.

Галогенирование парафинов на примере хлорирования метана:



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

Обрыв цепи. При хлорировании в газовой фазе часто происходит линейный обрыв цепи на стенке или насадке. Отмечены и случаи квадратичного обрыва цепи, которые особенно характерны для жидкофазных процессов. Такой обрыв протекает на углеводородных радикалах (хлорирование углеводородов), на атомах хлора (хлорирование хлорпроизводных) или в некоторых случаях перекрестным путем. Наконец, обрыв цепи может

происходить на разных ингибиторах (фенолы, соединения серы, а также кислород).

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

$$v = k [RH][Cl_2].$$

При жидкофазном хлорировании наблюдаются преимущественно три вида кинетических уравнений:

$$v = k [I]^{0.5} [Cl_2]; v = k [I]^{0.5} [Cl_2]^{0.5} [RH]^{0.5}; v = k [I]^{0.5} [RH],$$

где $[I]$ – концентрация инициатора или интенсивность облучения при полном его поглощении реакционной массой.

При наличии ингибиторов скорость становится обратно пропорциональной их концентрации, например:

$$v = k [Cl_2]^2 [O_2]^{-1}.$$

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

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

Кроме описанных выше способов проведения процесса, существует термокаталитический способ, когда используют гете-

рогенные катализаторы (например, активированный уголь). В их присутствии происходит снижение энергии активации, и хлорирование можно провести при температуре на 100-150 °С ниже, чем при термическом хлорировании.

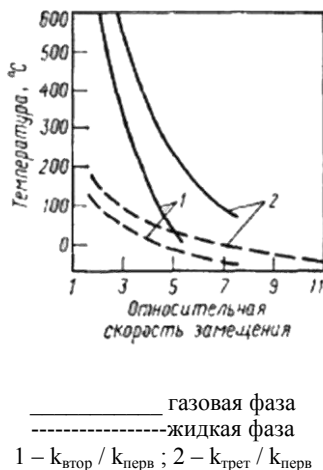


Рис. 6. Температурная зависимость относительной скорости замещения различных атомов водорода при хлорировании парафинов

Энергия активации зависит от энергии разрыва связи С-Н, т.е. изменяется в ряду: *перв*-С-Н > *втор*-С-Н > *трет*-С-Н. В противоположном порядке изменяются константы скорости, а также относительные скорости реакции (рис. 6). Из рисунка 6 видно, что относительные скорости замещения в разные положения молекулы сближаются при росте температуры и зависят, кроме того, от способа проведения реакции в жидкой или газовой фазе. Этими факторами и регулируют состав продуктов параллельных реакций хлорирования.

Когда в молекуле уже имеется хлор, то реакционная способность обычно снижается. При этом в наибольшей степени дезактивируются атомы водорода, находящиеся при соседнем атоме углерода. Дезактивирующее влияние хлора уменьшается для бо-

лее удаленных положений молекулы и мало сказывается на атомах водорода, находящихся при этом же атоме углерода, что и хлор (рис. 7).

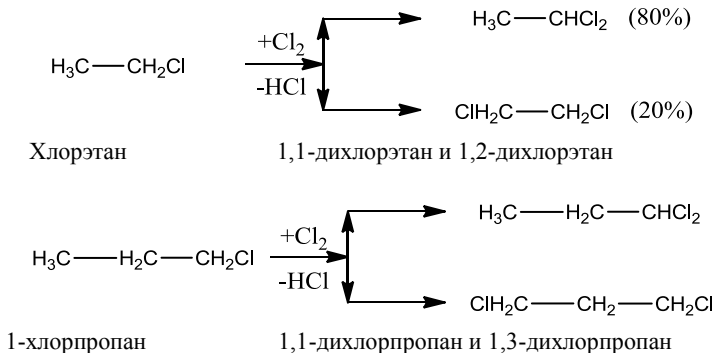
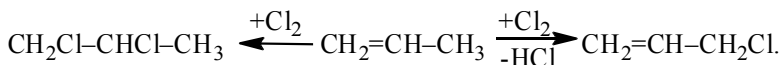


Рис. 7. Хлорирование хлорэтана и 1-хлорпропана

Как видно из рисунка 7, при хлорировании этилхлорида образуется главным образом 1,1-дихлорэтан, а при хлорировании 1-хлорпропана – смесь 1,1- и 1,3-дихлорпропанов.

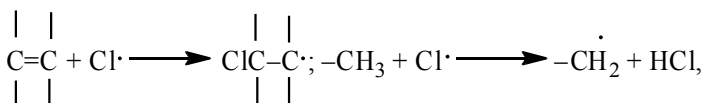
Олефины хлорируются радикально-цепным путем преимущественно в отсутствии катализаторов ионных реакций. При этом конкурируют друг с другом присоединение по двойной связи и замещение атома водорода:



*Присоединение
по двойной связи*

*замещение атома
водорода*

Состав продуктов определяется элементарными стадиями:



которые при одинаковой молекулярности дают такое же уравнение селективности, как при параллельных реакциях хлорирования парафинов. Энергия активации значительно меньше для первой реакции, поэтому константа скорости второй реакции сильнее зависит от температуры. Именно поэтому *при высокой температуре преимущественно идет замещение, а при более низкой – присоединение хлора*.

Энергия активации значительно меньше для первой реакции, поэтому константа скорости второй реакции сильнее зависит от температуры. В результате при высокой температуре преимущественно идет замещение, а при более низкой – присоединение хлора (рис. 8).

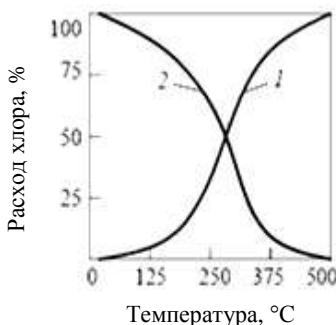


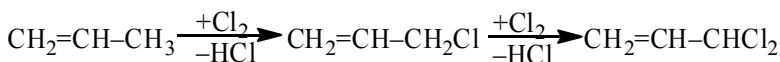
Рис. 8. Соотношение реакции замещения (1) и присоединения (2) при хлорировании пропилена

При этом для большинства олефинов имеется некоторая температура, при которой замещение начинает преобладать над присоединением («критическая» температура хлорирования олефинов). Она равна 270-350 °C для этилена, 250-300 °C для пропилена, 170-200 °C для бутена-2. Олефины, имеющие разветвление при ненасыщенном атоме углерода (изобутен), способны только к реакции заместительного хлорирования. При хлорировании олефинов обычно образуется смесь продуктов замещения в разные положения молекулы. Энергии связи C-H и энергии активации изменяются в таком ряду:



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

Протекают также последовательные реакции замещения:



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

Энергии разрыва связей C-H изменяются в следующем ряду:



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

туры – продукта присоединения. Поэтому две последние реакции при радикально-цепных условиях процесса осуществляются только для самого бензола (рис. 9). Их подавление достигается выбором оптимального соотношения исходных реагентов.

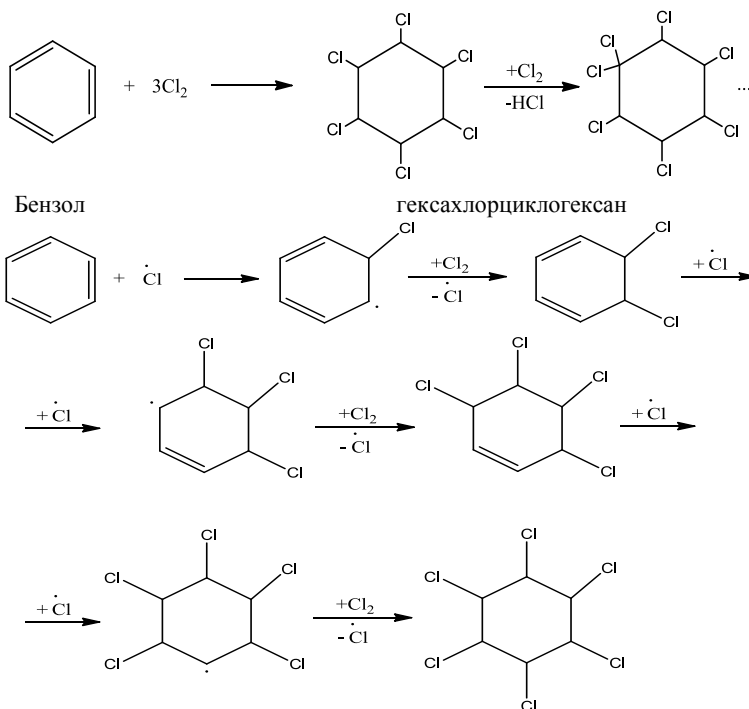
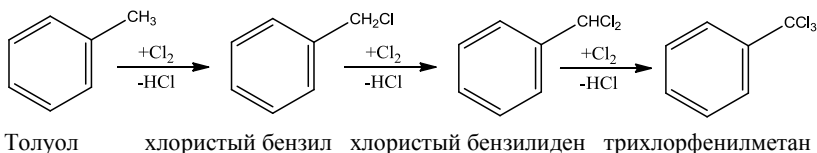


Рис. 9. Радикально-цепное хлорирование толуола и бензола

Кроме того, для всех радикально-цепных реакций селективность зависит от типа реактора и достигает наибольшей величини

ны в периодических условиях или для аппаратов, близких к модели идеального вытеснения.

Технология жидкофазного хлорирования. При жидкофазном радикально-цепном хлорировании, проводимом при относительно низких температурах (от 40 °С до 100-150 °С) почти всегда требуются инициаторы или облучение смеси, что ведет к дополнительным экономическим затратам по сравнению с термическим хлорированием.

Поэтому выбор жидкофазного хлорирования оправдан только при получении термически нестабильных веществ, легко отщепляющих HCl (моноклорпарафины с длинной углеродной цепью, полихлориды C₂ и выше), а также соединений, для которых термическое хлорирование менее селективно. Кроме того, жидкофазное хлорирование предпочтительно в случаях введения более чем двух-трех атомов хлора в молекулу, когда высокий тепловой эффект процесса часто не позволяет провести его в газовой фазе из-за низких коэффициентов теплопередачи.

Промышленно получаемые продукты:

Полихлорпроизводные этана:

- 1,1,2-трихлорэтан C₁₂CH₂CH₂Cl – жидкость (температура кипения (т. кип.) 113,9 °С); ее получают из 1,2-дихлорэтана с побочным образованием 1,1,2,2- и 1,1,1,2-тетрахлорэтанов. Применяется для производства мономера – винилденхлорида CH₂=CCl₂;
- 1,1,1-трихлорэтан, или метилхлороформ CH₃CCl₃, представляет собой жидкость с т. кип. 74,1 °С; ее получают из 1,1-дихлорэтана с побочным образованием 1,1,2-трихлорэтана и тетрахлорэтана. Используется как растворитель;
- пентахлорэтан CCl₃CHCl₂ – жидкость (т. кип. 186,8 °С); ее получают хлорированием 1,2-дихлорэтана или 1,1,2,2-тетрахлорэтана. Применяется для получения тетрахлорэтилена CCl₂=CCl₂ (растворитель);
- гексахлорэтан CCl₃CCl₃ представляет собой кристаллическое вещество (температура возгонки 185,6 °С); его получают исчерпывающим хлорированием любых хлорэта-

нов. Он применяется для производства трифтортрихлорэтана $\text{Cl}_2\text{CFCF}_2\text{Cl}$ (растворитель), трифторхлорэтилена $\text{CCF}=\text{CF}_2$ (мономер) и фреонов.

Хлорпарафины:

- хлорпарафин-13, содержащий 12-14% хлора, получают из керосиновой или более узкой фракции (C_{12} - C_{16}) парафинистой нефти, а также из смеси *n*-парафинов, выделенных из соответствующих фракций. Он представляет собой *втор-*моноклоралкан с примесью первичного изомера и дихлорпроизводного. Применяют для синтеза ПАВ типа алкиларенсульфонатов;
- жидкие хлорпарафины содержат от 40 до 49% хлора и применяются в качестве пластификаторов (особенно для поливинилхлорида) и добавок к смазочным маслам;
- твердый хлорпарафин содержит 70-72% хлора и применяется как добавка к пластическим массам и каучукам для придания им огнестойкости. Последние два вида продуктов являются смесью полихлорированных соединений; их получают хлорированием мягких или твердых парафинов;
- хлорированные полимеры выпускают многих марок; они имеют разнообразное применение. К ним относятся хлоркаучук, хлорированные полиэтилен, полипропилен и поливинилхлорид с содержанием хлора до 70%. Введение хлора обычно повышает эластичность полимера и увеличивает его адгезию к различным материалам.

Хлорпроизводные аренов:

- бензилхлорид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ – жидкость с температурой кипения $179,3^\circ\text{C}$; применяют для введения бензильной группы в различные вещества. Получают хлорированием толуола с побочным образованием бензальхлорида $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$, бензотрихлорида $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ и хлортолуолов;
- *n*-ксилидендихлорид $\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ производят хлорированием *n*-ксилола и используют для синтеза термостойких полимеров;

- гексахлор-*м*- и гексахлор-*п*-ксилолы $\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CCl}_3$ являются кристаллическими веществами; их получают хлорированием соответственно *м*- и *п*-ксилола. Применяют для производства дихлорангидридов изофталевой и терефталевой кислот ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCl})_2$), образующихся при гидролизе гексахлоридов водой. Кроме того, гексахлор-*п*-ксилол является лечебным препаратом;
- 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан, или гексахлоран $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ получают аддитивным хлорированием бензола с побочным образованием гепта- и октахлорциклогексанов. Технический продукт является смесью восьми стереоизомеров, из которых в качестве инсектицида активен только γ -изомер (кристаллическое вещество, т. пл. 112-113 °С). Его содержание в техническом продукте составляет 11-18%, поэтому проводят концентрирование γ -изомера методом экстракции с получением обогащенного гексахлорана, содержащего 80-90% γ -изомера, и линдана (99%-ный γ -изомер). Остальные изомеры перерабатывают в трихлорбензол путем дегидрохлорирования. Гексахлоран является широко применяемым инсектицидом комплексного действия.

Условия процесса и типы реакторов. Жидкофазное хлорирование осуществляют путем барботирования газообразного хлора через жидкую реакционную массу. Хлор растворяется в ней и реакция протекает в растворе. Во многих случаях жидкой средой является сам органический реагент, который во избежание более глубокого хлорирования применяют в значительном избытке. В этом реагенте накапливаются образующиеся продукты, и плотность смеси растет, что используют для контроля глубины превращения. При получении жидких полихлорпарафинов и гексахлорксилолов состав жидкой фазы меняется в ходе реакции вплоть до образования вязкого или расплавленного продукта, практически не содержащего исходного реагента. Наконец, при получении твердых полихлорпарафинов и хлорированных полимеров для лучшей гомогенизации смеси используют растворите-

ли (тетрахлорметан, *o*-дихлорбензол), однако некоторые полимеры хлорируют в водных или других суспензиях.

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

Кроме соотношения исходных реагентов, большое значение имеет выбор температуры и концентрации инициатора или интенсивности облучения.

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

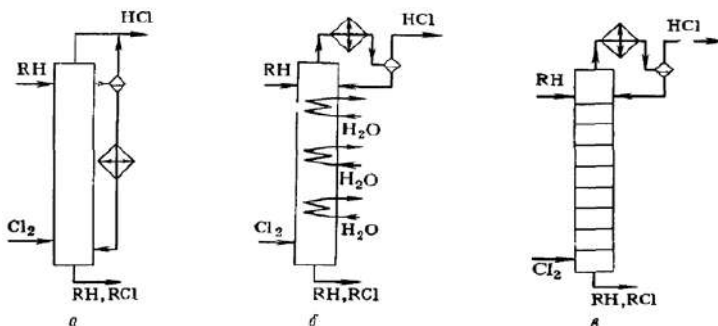
При использовании химических инициаторов выбор температуры обусловлен достаточно высокой скоростью их разложения — температура равна 70-100 °С для 2,2-азо-бис-изобутиронитрила и 100-120 °С для пероксида бензоила. При этом температура и концентрация инициатора взаимосвязаны. Во-первых, при какой-то средней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

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

Реакционный узел (как и весь процесс жидкофазного хлорирования) можно выполнить и периодическим, и непрерывно действующим. Независимо от этого основной аппарат (хлоратор) должен быть снабжен барботером для хлора, холодильниками для отвода выделяющегося тепла, обратным холодильником или газоотделителем на линии отходящего газа (HCl), необходимыми коммуникациями и контрольно-измерительными приборами. В реакторе для фотохимического хлорирования имеются также приспособления для облучения реакционной массы (внутренние ртутно-кварцевые лампы, защищенные плафонами, или наружные лампы, освещающие реактор через застекленные «окна» в корпусе). Схемы типичных реакторов для жидкофазного радикально-цепного хлорирования изображены на рисунке 10.

Первый из них (рис. 10, *a*) предназначен для периодических процессов и представляет собой барботажную пустотелую колонну с выносным охлаждением. Циркуляция реакционной массы через холодильник осуществляется принудительно (при помощи насоса) или естественно (под влиянием разности плотностей относительно горячей и наполненной пузырьками газа жидкости в колонне и более холодной и не содержащей газа жидкости в циркуляционном контуре). Таким способом получают полихлорпарафины. При хлорировании полимеров в растворе

можно отводить тепло реакции за счет испарения растворителя, который конденсируется и возвращается в реактор с помощью обратного холодильника.



a – реактор периодического действия с выносным охлаждением;
б – реактор непрерывного действия с внутренним охлаждением;
в – реактор непрерывного действия со съемом тепла за счет испарения

Рис. 10. Хлораторы для жидкофазного радикально-цепного хлорирования

Непрерывный вариант реактора с выносным охлаждением мало пригоден из-за сильного перемешивания смеси и снижения селективности. По этой причине непрерывно действующие реакторы выполняют в виде барботажной колонны с внутренним охлаждением (рис. 10, *б*) при помощи змеевиков (иногда при помощи водяной рубашки) и с обратным конденсатором. Жидкость и газ обычно движутся противотоком, причем для снижения продольного перемешивания и повышения селективности выгодно секционировать реактор, установив по его высоте ряд тарелок или организовав каскад реакторов. При хлорировании низкокипящих веществ (1,1- и 1,2-дихлорэтаны) выделяющееся тепло можно отводить за счет испарения этих веществ в токе HCl. В этом случае внутреннее охлаждение оказывается ненужным, и эту роль принимает на себя обратный холодильник (рис. 10, *в*).

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

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

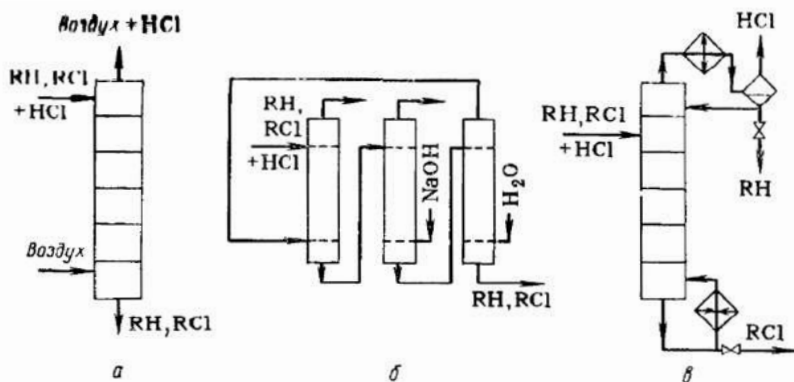
Переработка отходящего газа, прежде всего, состоит в улавливании из него паров исходного органического реагента, для чего применяют охлаждение рассолами или абсорбцию растворителем (лучше всего – более высококипящим побочным продуктом этого же производства). При хлорировании нелетучих веществ, например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

Переработка жидкой реакционной массы состоит в очистке от растворенного HCl и в выделении продуктов (рис. 11). Для очистки от HCl применяют несколько способов.

При получении малолетучих веществ (хлорпарафины, бензилхлорид, гексахлоран, хлорсилолы) HCl отдувают в колонне азотом или воздухом (рис. 11, а). В остальных случаях приме-

няют промывку жидкости в экстракционных колоннах водой, водной щелочью и снова водой при противоточном движении фаз (рис. 11, б). Это приводит к образованию значительного количества сточных вод. На других установках HCl отгоняют вместе с избыточным исходным реагентом в ректификационной колонне (рис. 11, в) с последующей конденсацией жидкости, ее возвращением на реакцию и выводом HCl в линию отходящего газа. Схемы, исключаяющие промывку, являются наиболее прогрессивными.

После очистки от HCl целевой продукт иногда получается уже в готовом виде (полихлорпарафины); требуется только кристаллизация (гексахлорсилолы) или отгонка растворителя с водяным паром, фильтрование или кристаллизация (хлорированные полимеры, гексахлорциклогексан). В других случаях осуществляют ректификацию с выделением непревращенного органического реагента, целевого и побочных продуктов (синтез хлоретанов, бензилхлорида).

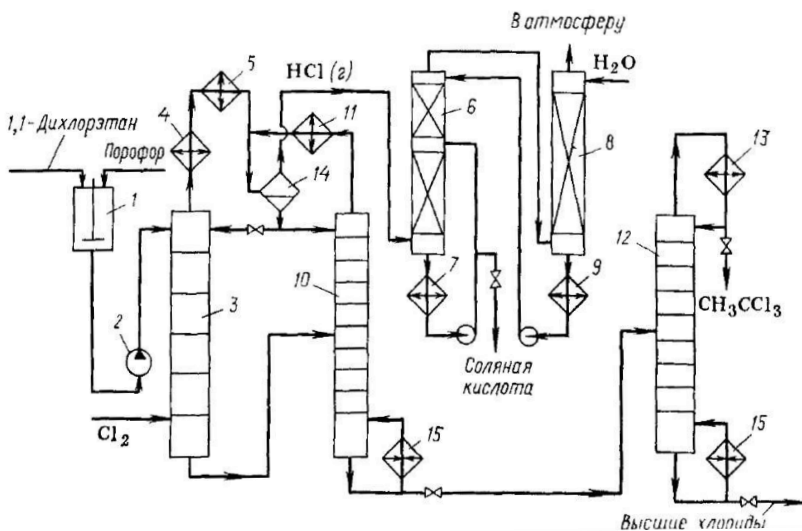


а – отдувка воздухом («сухая» нейтрализация);
 б – экстракция водой и водной щелочью («мокрая» нейтрализация);
 в – отгонка вместе с избыточным
 исходным реагентом («сухая» нейтрализация)

Рис. 11. Схемы очистки продуктов хлорирования от HCl

Технологическая схема жидкофазного радикально-цепного хлорирования рассмотрена на примере синтеза метилхлороформа из 1,1-дихлорэтана (рис. 12). Она почти без изменений применима для получения 1,1,2-трихлорэтана из 1,2-дихлорэтана.

В одном из двух сборников 1 готовят раствор порофора нужной концентрации в 1,1-дихлорэтane. Полученный раствор непрерывно подают насосом 2 в верхнюю часть хлоратора 3, а вниз вводят газообразный хлор. Отвод тепла реакции достигается за счет испарения 1,1-дихлорэтана в токе HCl под давлением 0,2–0,3 МПа. Его пары конденсируются в обратных холодильниках 4 и 5, конденсат возвращается в реактор. Ввиду постепенного обогащения реакционной массы более высококипящим метилхлороформом температура жидкости на тарелках увеличивается сверху вниз от 70 до 100 °С, что создает близкий к оптимальному профиль температуры в реакторе.



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

Рис. 12. Технологическая схема получения 1,1,1-трихлорэтана

Газ увлекает с собой пары 1,1-дихлорэтана, и для снижения его потерь газ охлаждают рассолом в обратном конденсаторе 5, откуда конденсат стекает обратно в хлоратор. Газ, очищенный от паров органических веществ, поступает на абсорбцию HCl в скруббер 6, орошаемый разбавленной соляной кислотой. Ввиду большого выделения тепла при абсорбции HCl и с целью получения концентрированной соляной кислоты (30-33%), нижняя половина скруббера включена в систему циркуляции этой кислоты через графитовый холодильник 7. Остаток HCl поглощают водой в скруббере 8, а отходящий газ выводится в атмосферу; соляную кислоту (5-7%), полученную в скруббере 8, направляют после охлаждения в холодильнике 9 на «укрепление» в скруббер 6. Жидкая реакционная масса с низа хлоратора 3 поступает в ректификационную колонну 10, снабженную кипятильником и конденсатором-дефлегматором 11; там отгоняют 1,1-дихлорэтан и HCl. Хлороводород отделяют от конденсата и направляют в линию газа, отходящего из хлоратора. Конденсат частично служит орошением колонны, а остальное его количество (рециркулят) возвращают в верхнюю часть хлоратора. Кубовую жидкость колонны 10 направляют в колонну 12, где в виде дистиллята получают метилхлороформ. Остаток от ректификации содержит значительное количество 1,1,2-трихлорэтана и тетрахлорэтаны. Из них можно выделить трихлорэтан (для получения винилиденхлорида), а тетрахлорэтаны – использовать для получения трихлорэтилена или других органических продуктов.

Технология газофазного хлорирования. Хлорированием в газовой фазе получают небольшое число продуктов, а именно хлорпроизводные метана, аллил- и металлилхлориды, дихлорбутены.

Хлорпроизводные метана имеют важное практическое значение. Так, например, хлорметан CH_3Cl (при атмосферном давлении – газ, температура конденсации $-23,7^\circ\text{C}$) применяют как метилирующий агент. Метиленхлорид (дихлорметан) CH_2Cl_2 (жидкость, температура кипения $39,8^\circ\text{C}$) используют в качестве

растворителя. Хлороформ (трихлорметан) CHCl_3 (жидкость, температура кипения $61,2^\circ\text{C}$) применяют для получения хладагента – фреона CHClF_2 и тетрафторэтилена $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (мономер). Тетрахлорметан (четырёххлористый углерод) CCl_4 (жидкость, температура кипения $76,5^\circ\text{C}$) применяют как растворитель, компонент некоторых пестицидов и для получения фреонов (CCl_2F_2 и CCl_3F).

Все эти производные можно получать хлорированием метана в виде смесей разного состава. Однако для синтеза хлорметана предпочитают другой способ – гидрохлорирование метанола: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, позволяющий получить более чистый продукт.

Аллилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ (жидкость с температурой кипения $45,0^\circ\text{C}$) применяют для введения аллильной группы в различные вещества и для производства эпихлоргидрина $\text{CH}_2\text{ClCH-CH}_2\text{O}$, из которого синтезируют эпоксидные полимеры и глицерин. Дихлориды, побочно образующиеся при хлорировании пропилена, используют как пестициды под названием «препарат ДД». *Металлилхлорид* $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ (жидкость, температура кипения $72,2^\circ\text{C}$) является пестицидом, а также служит для введения металлильной группы в органические соединения. Аллил- и металлилхлориды получают хлорированием соответственно пропилена и изобутена в газовой фазе.

1,4-Дихлорбутен-2 $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ и *1,2-дихлорбутен-3* $\text{ClCH}_2\text{CHClCH}=\text{CH}_2$ получают аддитивным радикально-цепным хлорированием в газовой фазе. Исходным сырьем служит бутадиен-1,3. Вначале получается смесь дихлорбутенов, а затем происходит насыщение двойной связи с образованием тетрахлорбутана (рис. 13). Для подавления последней реакции, как и в других последовательно-параллельных процессах, необходим избыток бутадиена-1,3 по отношению к хлору. Кроме того образуются продукты замещения, но их выход невелик ввиду сравнительной медленности этой побочной реакции:

Дихлорбутены приобретают важное значение как промежуточные продукты органического синтеза. 1,4-Изомер является

основой для одного из способов получения адиподинитрила $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$, гексаметилендиамина $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ и адипиновой кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$, применяемых для производства полиамидного волокна. 1,2-Изомер легко превращается в хлоропрен $\text{CH}_2=\text{CClCH}=\text{CH}_2$, на этом основан наиболее современный способ синтеза этого важного мономера.

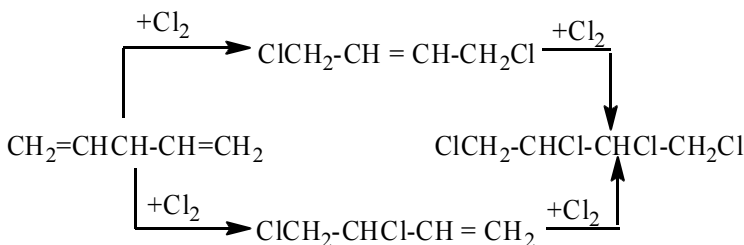


Рис. 13. Радикально-цепное хлорирование бутадиена-1,3

При хлорировании образуется смесь обоих изомеров, но они способны обратимо изомеризоваться друг в друга при катализе солями цинка или меди. Таким образом, дополняя хлорирование стадией изомеризации, можно получить любой изомер в качестве целевого продукта.

Условия процесса и типы реакторов. Несмотря на отсутствие или слабое ингибирующее действие кислорода, при газофазном хлорировании все же используют хлор, полученный испарением жидкого хлора, так как при рециркуляции непревращенного углеводорода инертные примеси электролитического хлор-газа быстро накапливаются до недопустимого уровня.

Важным обстоятельством является выбор температуры и соотношения реагентов. При получении аллил- и металлилхлоридов целевыми являются продукты введения одного атома хлора, поэтому процесс ведут при избытке соответствующих углеводородов, но не слишком большом, так как дихлориды тоже находят применение. Если мольное отношение углеводородов к хлору составляет 5:1 при синтезе аллилхлорида и 2:1 при полу-

чении метилхлорида, выход этих хлорпроизводных доходит до 80%, причем избыток углеводорода отделяют и возвращают на реакцию. При производстве аллилхлорида выбор температуры обусловлен высокой селективностью замещения по сравнению с присоединением и реакцию проводят при 500-520 °С. В случае метилхлорида, когда присоединение незначительно, процесс осуществляют при 150-200 °С. Синтез же дихлорбутенов ведут при 300 °С и избытке бутадиена-1,3.

При хлорировании метана целевыми продуктами обычно являются метилхлорид, хлороформ, тетрахлорметан или их смеси. При целевом синтезе метилхлорида мольное отношение метана к хлору как 4:1, непревращенный метан и хлорметан возвращают на реакцию. При целевом получении хлороформа мольное соотношение $\text{CH}_4:\text{Cl}_2$ составляет 0,8:1, причем непревращенный метан и CH_3Cl возвращают на реакцию, получая наряду с хлороформом метилхлорид и тетрахлорметан. Хлорирование метана ведут как чисто термическим путем при 500-550°С, так и термокаталитическим при 350-400 °С. Хлорирование в газовой фазе всегда осуществляют при атмосферном давлении, непрерывно пропуская смесь реагентов через хлоратор. Важным является смешение исходных веществ, обеспечивающее мгновенную гомогенизацию смеси. Для этого служат специальные смесители, например тангенциального типа, в которых происходит интенсивное завихрение и перемешивание смеси.

Реакторы для хлорирования в газовой фазе бывают трех основных типов (рис. 14). Общими для них являются защита стального корпуса керамической футеровкой (от действия высоких температур и коррозии), а также автотермичность протекающего в них процесса. Последнее достигается тем, что выделяющееся при реакции тепло расходуется на нагревание смеси до нужной температуры и на потери в окружающую среду. При этом в зависимости от теплового баланса процесса приходится подавать реагенты в хлоратор холодными (при синтезе полихлоридов метана, когда тепловой эффект реакций очень велик) или предварительно подогретыми (при получении аллилхлорида).

В первом случае при термическом хлорировании используют хлоратор типа *а*, в котором холодные реагенты быстро подогреваются разогретой насадкой, играющей роль аккумулятора тепла. При термокаталитическом хлорировании то же самое достигается за счет нагретых частиц псевдоожиженного слоя катализатора или теплоносителя (тип *б*), причем для сильно экзотермических синтезов полихлоридов метана регулирование температуры возможно за счет впрыскивания жидкого CCl_4 . В обоих случаях наблюдается значительное продольное перемешивание смеси, но при получении хлоридов метана это не так существенно, так как все они имеют практическое применение.

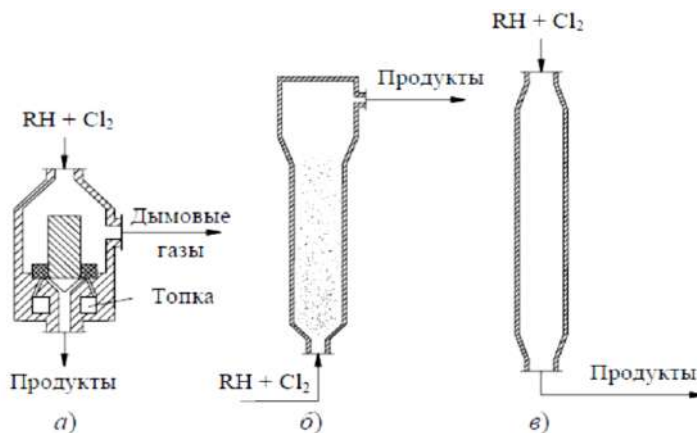


Рис. 14. Реакторы для газофазного хлорирования с насадкой-теплоносителем
(*а*), с псевдоожиженным слоем теплоносителя (катализатора) (*б*)
и с предварительным подогревом смеси (*в*)

При подаче в хлоратор подогретых реагентов (синтез аллилхлорида) реакция может начинаться уже в смесителе, и хлоратор выполняют в виде пустотелой трубы со значительным отношением ее высоты к диаметру (тип *в*).

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

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

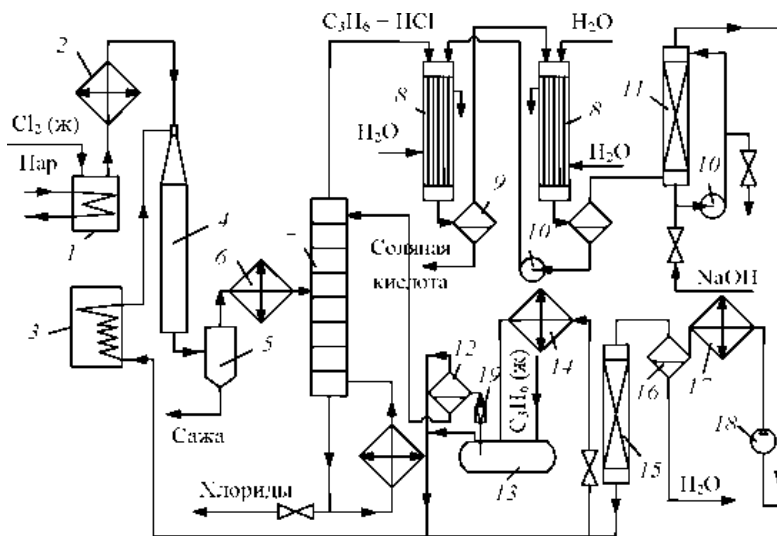
После проведения реакции очищают смесь от HCl и разделяют рециркулирующие вещества и целевые продукты. Для этого применяют две основные схемы:

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

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

Технологическая схема производства аллилхлорида изображена на рисунке 15. Жидкий хлор испаряют в аппарате 1 и немного нагревают его пары в подогревателе 2, после чего они через расходомер поступают в хлоратор 4. Пропилен нагревают до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ в трубчатой печи 3, и он также идет в верхнюю часть хлоратора, играющую роль смесителя. Горячие реакционные газы проходят циклон 5, где отделяются кокс и сажа, а затем – холодильник 6, где можно получать энергетический пар, после чего поступают в отпарно-конденсационную колонну 7. Она орошается жидким пропиленом, за счет испарения которого газ охлаждается, и из него полностью конденсируются все хлорпроизводные. Пропилен и HCl с верха колонны 7 поступают на абсорбцию хлорида водорода с получением концентрированной соляной кислоты. На рисунке показана схема пленочной абсорб-

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



- 1 – испаритель; 2 – подогреватель; 3 – трубчатая печь; 4 – хлоратор; 5 – циклон;
6, 17 – холодильники; 7 – отпарно-конденсационная колонна; 8 – пленочный абсорбер;
9, 12, 16 – сепараторы; 10 – циркуляционный насос; 11 – щелочной скруббер;
13 – емкость жидкого пропилена; 14 – конденсатор; 15 – адсорбер-осушитель;
18 – компрессор; 19 – дроссельный вентиль

Рис. 15. Технологическая схема производства аллилхлорида

Сжатый пропилен охлаждают в холодильнике 17 и отделяют от сконденсировавшейся воды в сепараторе 16, после чего газ проходит осушку в адсорбере 15 на Al_2O_3 . Часть сухого пропи-

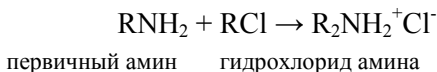
лена в газообразном состоянии дросселируют, он поступает в трубчатую печь 3 и оттуда – на реакцию. Остальное количество конденсируется в аппарате 14 и собирается в емкости 13. Жидкий пропилен дросселируют, при этом он охлаждается и частично испаряется. Эти пары вместе с газом из емкости 13 объединяют с пропиленом, идущим на реакцию, и жидкий пропилен поступает на орошение колонны 7. Свежую пропиленовую фракцию в зависимости от ее давления, агрегатного состояния и степени осушки можно подавать в разные точки технологической схемы. Жидкую сухую фракцию вводят под давлением в емкость 13. При циркуляции в газе накапливаются инертные примеси, и во избежание чрезмерного разбавления небольшую часть газа отводят в линию топливного газа. Смесь хлорпроизводных из куба колонны 7 направляют на ректификацию (на схеме не изображено). При этом аллилхлорид отделяют от более летучих хлорпропиленов и вышекипящих дихлоридов, получая его в виде технически чистого продукта.

5

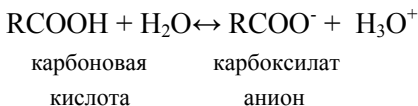
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. МЕХАНИЗМЫ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ИХ ОСОБЕННОСТИ

Гетеролитические реакции всегда протекают по ионному механизму с участием ионов или ионных пар. Их образование возможно в ряде случаев (например, как указано в пунктах 1-3):

1. Наличие неподеленной пары электронов у гетероатома, например, азота:



2. Электролитическая диссоциация:



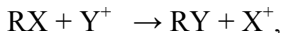
3. Поляризация связи C-Hal кислотами Льюиса при их действии на галогены или их производные: $\text{Br}^{\delta+}-\text{Br}^{\delta-} \dots \text{FeBr}_3 \rightarrow \text{Br}^+ + \text{FeBr}_4^-$

Гетеролитические реакции включают в себя реакции замещения – S (substitution), присоединения – A (addition), элиминирования – E (elimination)

5.1. Реакции замещения

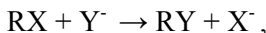
Реакции замещения в зависимости от механизма их протекания делятся на два типа:

– Электрофильное замещение (S_E):



где Y^+ – электрофил, X^+ – уходящая группа

– Нуклеофильное замещение (S_N)



где Y^- – нуклеофил, X^- – уходящая группа.

Электрофильное замещение

Реакции электрофильного замещения характерны для ароматических углеводородов (аренов), так как реакция замещения происходит с сохранением их ароматичности, в то время как в случае реакции присоединения ароматичность не сохраняется и при этом получаются насыщенные циклические соединения (рис. 16).

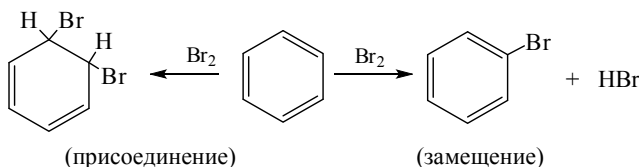


Рис. 16. Сравнение реакций присоединения и замещения

Процесс электрофильного замещения в бензоле (реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, алкилирования, ацилирования) включает атаку электрофилом и высвобождение

протона. Однако это не одновременный процесс, он происходит через стадию образования промежуточного карбониевого иона или σ -комплекса, который представляет собой резонансный гибрид структур I, II и III (рис. 17).

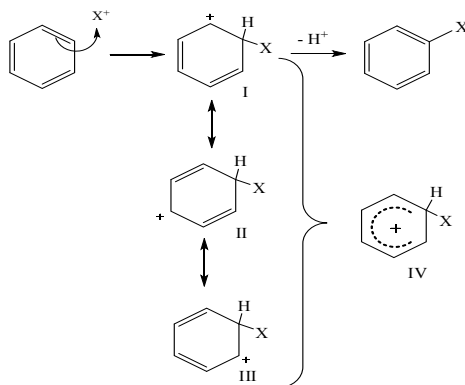


Рис. 17. Замещение в бензоле и резонансные структуры σ -комплекса

Строение этого интермедиата, вероятно, лучше представить формулой IV, но часто удобно рисовать только одну каноническую форму. В σ -комплексе четыре π -электрона в делокализованном состоянии распределены между пятью углеродными атомами, чем обусловлен его общий положительный заряд. При потере протона образуются стабильные замещенные ароматические соединения.

Приведем примеры указанных выше реакций электрофильного замещения.

Галогенирование бензола. Бензол взаимодействует с галогеном, например с бромом по механизму электрофильного замещения (S_E).

Реакция протекает только в присутствии катализаторов, чаще всего кислот Льюиса ($FeBr_3$, $AlCl_3$), роль которых состоит в поляризации, например, молекулы брома с образованием диполя: $Br^{\delta+} - Br^{\delta-} \dots FeBr_3$ (рис. 18):

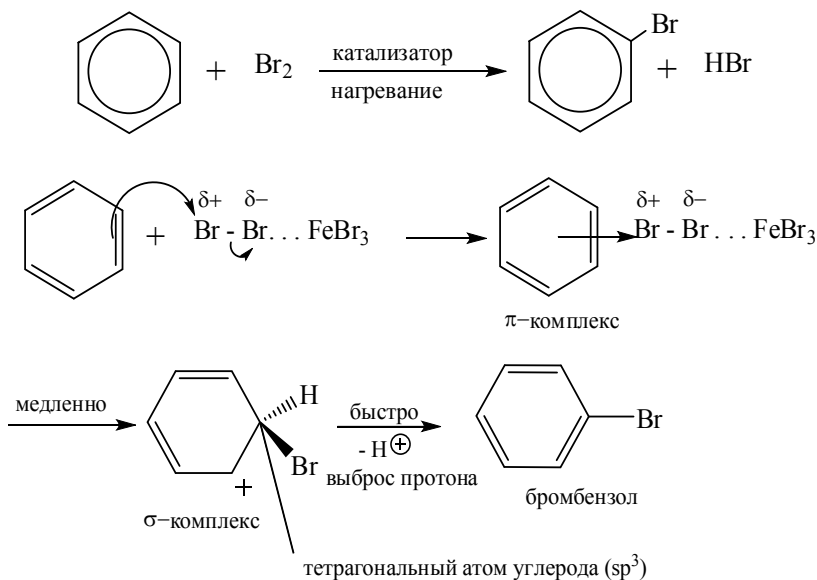


Рис. 18. Бромирование бензола

Как видно из представленного рисунка 18, вначале образуется π -комплекс, который не является химическим соединением и в котором электрофил одновременно взаимодействует со всем π -электронным облаком бензольного кольца. π -комплекс медленно переходит в σ -комплекс. При этом электрофил «вытягивает» два электрона для образования σ -связи с одним из углеродных атомов. Этот атом углерода переходит из sp^2 - в sp^3 -гибридизованное состояние. Это означает, что вступивший заместитель бром и атом водорода не лежат в плоскости цикла. Образовавшийся σ -комплекс из-за нарушения ароматичности является невыгодной структурой, поэтому он стремится к ее восстановлению, что достигается путем выброса протона. Два электрона, участвовавшие в образовании связи с протоном вместе с четырьмя делокализованными π -электронами кольца, дают ароматическую структуру замещенного бензола.

Эффекты заместителей бензола. Взаимное влияние ароматического кольца и заместителей, выражающееся в перераспре-

делении электронной плотности между ними, можно охарактеризовать, используя понятие ароматичности и электронных эффектов. Любой заместитель в бензольном кольце нарушает выравнивание электронной плотности, свойственную бензолу. В зависимости от характера заместителя (электронодонорный или электроноакцепторный) электронная плотность в кольце повышается или понижается, главным образом, в орто- (о-) и пара (п-) положениях. Одновременно происходят электронные изменения и в заместителе.

Электронодонорные заместители или ориентанты I рода (активаторы), (CH_3 , NH_2 , OH и другие – табл. 4) увеличивают электронную плотность бензольного кольца и тем самым способствуют более легкому протеканию реакции последующего электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом и направляют входящий следующий заместитель в орто- (соседнее) и пара- (прямо противоположное) положения относительно себя, в которых электронная плотность наиболее сосредоточена.

Таблица 4

Электронные эффекты заместителей

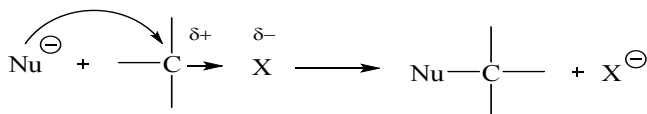
Электронодонорные группы	Электроноакцепторные группы
OH , OCH_3	NO_2
NH_2 , NHR , NR_2	NR_3
NHCOR	CN
Алкил	CHO , COR
	CO_2H , SO_3H
	Галоген

Электроноакцепторные заместители или ориентанты II рода, (дезактиваторы), (SO_3H , COOH и другие – табл. 4), наоборот, уменьшают электронную плотность бензольного кольца и тем самым дезактивируют его и особенно в о- и п-положениях, уменьшают скорость последующего электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом и направляют вновь входящий заместитель в *мета*- (м-) или *через одно* положение относительно себя.

Имеются два механизма, по которым заместитель может оказывать влияние, а именно индуктивный и мезомерный эффекты (раздел 2, табл. 2).

Реакции нуклеофильного замещения

Реакции нуклеофильного замещения характерны для галогенпроизводных углеводородов и спиртов. В алкилгалогенидах σ -связь углерод-галоген сильно поляризована, так как атом любого галогена обладает большим сродством к электрону, чем атом углерода, при этом отрицательный полюс диполя находится на атоме галогена ($-I$ -эффект), а атом углерода, связанный с атомом галогена, несет частичный положительный заряд (σ^+). Такой атом углерода является электрофильным и в процессе химической реакции он будет принимать атаку нуклеофильного реагента (Nu^-):



В процессе реакции происходит гетеролитический разрыв связи C-X, причем электроны связи переходят к электроотрицательному элементу X, и образуется новая связь C-Nu за счет пары электронов нуклеофильного реагента.

Атом или функциональная группа, которые могут действовать как доноры электронной пары по отношению к положительно заряженному атому углерода, называются *нуклеофилами*.

Реакции, при которых происходит замещение атома или группы атомов на нуклеофил, называются *реакциями нуклеофильного замещения* (S_N).

В качестве нуклеофильных реагентов могут быть как анионы, т.е. частицы с полным отрицательным зарядом, например OH^- , а так же и нейтральные молекулы, но имеющие свободную пару электронов у гетероатома (H_2O , NH_3 , RNH_2 , R_2NH и т. д.). Как

видим, термины «нуклеофил» и «основание» могут быть использованы для описания одних и тех же частиц, но участвующих в различных реакциях: основание подает электроны для связи с протоном H^+ , нуклеофил – электрофильному атому углерода C^+ . Поэтому понятия нуклеофильность и основность не идентичны, сильное основание не обязательно будет «хорошим» нуклеофилом, и наоборот.

В таблице 5 представлен ряд нуклеофилов и их источники, при взаимодействии с которыми галогенпроизводные (RX) образуют соединения, относящиеся к различным классам органических соединений.

Реакция нуклеофильного замещения галогенпроизводных имеет вид:

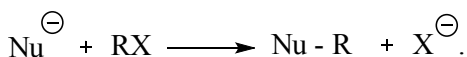


Таблица 5

Нуклеофилы и представители некоторых классов органических соединений, получаемых из алкилгалогенидов (RX)

Нуклеофил	Источники нуклеофилов	Продукты реакции с R – X
1	2	3
SH -	NaSH	RSH тиолы (меркаптаны)
SR -	NaSR	RSR тиоэфиры
CN -	RCN, HCN	RCN нитрилы
OR -	NaOR	ROR простые эфиры
OH -	KOH (водный раствор)	ROH спирты
$\begin{smallmatrix} \cdot\cdot \\ H_2O \end{smallmatrix}$	H ₂ O	ROH спирты
Cl-, Br-, I	HCl, HBr, HI	RHal галогенпроизводные
$\begin{smallmatrix} \cdot\cdot \\ NH_3 \end{smallmatrix}$	NH ₃	RNH ₂ первичные амины
$\begin{smallmatrix} \cdot\cdot \\ RNH_2 \end{smallmatrix}$	RNH ₂	R ₂ NH вторичные амины
$\begin{smallmatrix} \cdot\cdot \\ R_2NH \end{smallmatrix}$	R ₂ NH	R ₃ N третичные амины
RCOO ⁻	RCOONa	RCOOR сложные эфиры
NO ₂ ⁻	AgNO ₂	RNO ₂ нитросоединения

Как видно из данных, представленных в таблице 5, спирты, например, могут быть получены при действии нуклеофильных реагентов OH^- или H_2O на алкилгалогениды. Однако в данном случае предпочтительнее использовать водный раствор KOH , так как отрицательно заряженные частицы обладают большими нуклеофильными свойствами, чем вода. Взаимодействие первичного алкилбромида, например, пропилбромида с гидроксид-ионом, поставляемым водным раствором KOH , происходит в соответствии со схемой, представленной на рисунке 19.

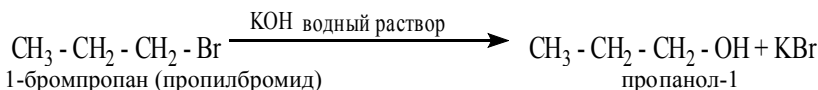
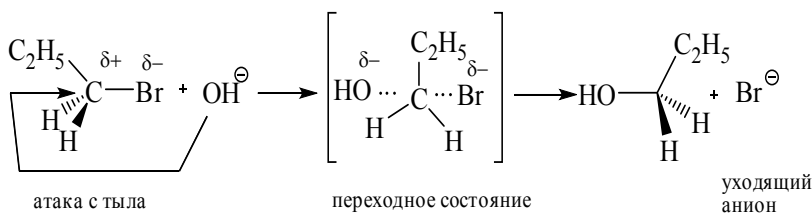


Рис. 19. Механизм и схема взаимодействия пропилбромида с гидроксидом калия

Как видно из данных, представленных на рисунке 19, нуклеофил атакует атом углерода со стороны, противоположной бром («атака с тыла»). При наличии достаточной энергии гидроксил-ион приближается настолько, что между ним и атомом углерода начинает образовываться связь, а связь между атомами углерода и брома начинает разрываться. В этом переходном состоянии (первая стадия) атом углерода и все три водородных атома находятся в одной плоскости. Затем на второй стадии ион брома выталкивается и образуется молекула пропилового спирта. Первая стадия реакции, т.е. образование переходного состояния, является медленной стадией, и именно она в целом определяет скорость

реакции. Так как известно, что скорость реакции, включающей в себя две и более стадий, определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) из них. Из рисунка 19 следует, что в медленной стадии скорость реакции зависит от концентрации как галогенпроизводного, так и нуклеофила, т.е. от концентрации обоих реагентов. Поэтому такой механизм реакции называют S_N2 – *бимолекулярное нуклеофильное замещение*. В общем виде уравнение скорости реакции, протекающей по механизму S_N2 , пропорционально концентрациям субстрата и нуклеофила, и имеет следующий вид: скорость = k [субстрат][нуклеофил].

Установлено, что для одного и того же галогена (X) скорость реакции уменьшается в ряду: метилгалогенпроизводные > первичные галогенпроизводные > вторичные галогенпроизводные > третичные галогенпроизводные. Это обусловлено тем, что объемистые заместители вокруг атома углерода затрудняют к нему подход нуклеофила.

Третичные алкилгалогениды реагируют по другому механизму – через лимитирующую промежуточную стадию образования третичного карбкатиона R_3C^+ , образованию которого способствует полярность растворителя, поскольку сольватация стабилизирует промежуточные карбониевые ионы. Устойчивость образующегося третичного бутил-катиона достигается за счет делокализации положительного заряда на три алкильные группы, обладающие +I-эффектом (рис. 20).

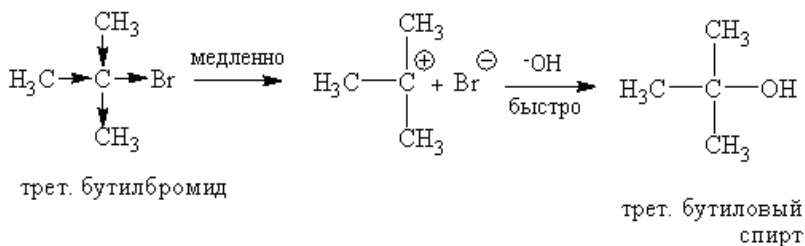


Рис. 20. Схема взаимодействия третичного бутилбромида с гидроксид ионом

Скорость лимитирующей стадии реакции в случае третичных алкилгалогенидов не зависит от концентрации нуклеофила, а зависит только от концентрации галогенпроизводного, а именно от скорости образования его карбкатиона, и поэтому такой процесс называется S_N1 – *мономолекулярное нуклеофильное замещение*. Уравнение скорости реакции, протекающей по механизму S_N1 , имеет вид: скорость = k [субстрат].

Таким образом, общий результат реакций нуклеофильного замещения алкилгалогенидов таков, что первичные галогенпроизводные обычно реагируют по S_N2 -механизму, а третичные – по S_N1 -механизму.

Для вторичных галогенпроизводных ситуация менее ясна и они могут реагировать по любому механизму в зависимости от природы нуклеофила, уходящей группы и растворителя.

5.2. Реакции присоединения

Реакции присоединения A (addition) делятся на два типа:

Электрофильное присоединение



Нуклеофильное присоединение



Реакции электрофильного присоединения характерны для алкенов, алкинов и алкадиенов, т.е. для углеводородов с кратной связью, содержащих наряду с σ -связью менее прочную π -связь, которая может легко разрываться при обычных условиях с присоединением по месту разрыва связи двух атомов или групп атомов. Скорость и направление такого присоединения определяются как характером присоединяющейся молекулы, так и характером заместителей у двойной связи. Такие реакции обычно происходят путем атаки электрофильной молекулы на электро-

ны π -связей и поэтому известны под названием *реакций электрофильного присоединения* (A_E), которые протекают по механизму, представленному на рисунке 21:

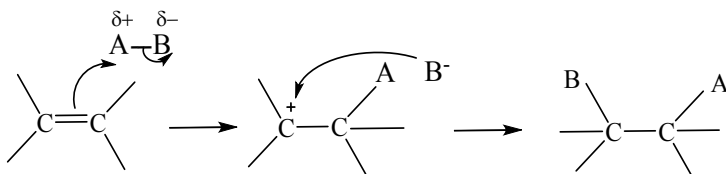
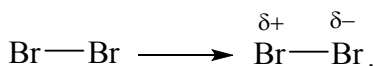


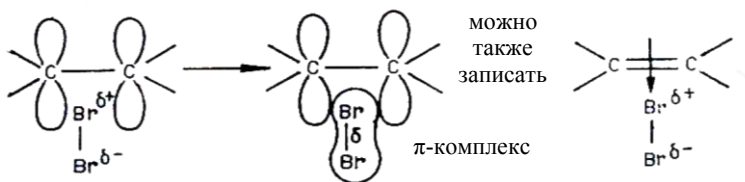
Рис. 21. Механизм реакций электрофильного присоединения к алкенам

Реакции алкенов с галогенами, в частности, быстрое обесцвечивание брома с исследуемыми соединениями используют на практике как простой визуальный тест на наличие в них *алкеновой функциональной группы*.

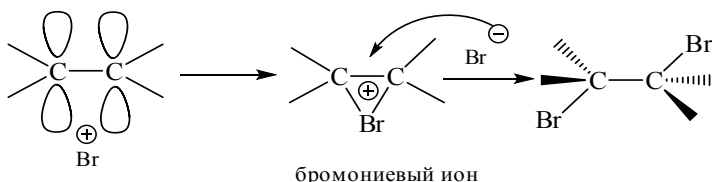
Механизм этой реакции включает электрофильную атаку атома галогена, например молекулы брома на π -электроны. Хотя молекула брома не имеет перманентного диполя, вблизи π -электронов диполь индуцируется, и молекула брома может вести себя как электрофил:



Электрофильная частица брома образует с π -электронной плотностью двойной связи так называемый π -комплекс, который еще не является химическим соединением:



Положительно заряженный бром (Br⁺) образует связь одновременно с двумя атомами углерода. В результате возникает мостиковый бромониевый ион, который далее подвергается атаке анионом брома со стороны, противоположной расположению мостиковой группы, что приводит к образованию продукта транс-присоединения (дибромпроизводного):



Такое протекание реакции характерно как для алкенов с открытой цепочкой, так и для циклоалкенов.

По механизму электрофильного присоединения в реакцию с бромом вступает циклогексен с получением транс-1,2-дибромциклогексана (рис. 22).

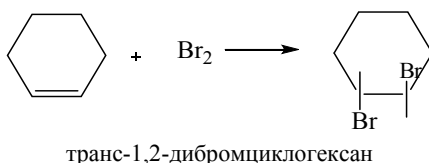


Рис. 22. Реакция бромирования циклогексена

В результате бромирования циклогексена образуется транс-1,2-дибромциклогексан, который существует в конформации кресла с экваториальным расположением заместителей (рис. 23):

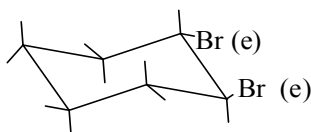


Рис. 23. Конформация транс-1,2-дибромциклогексана

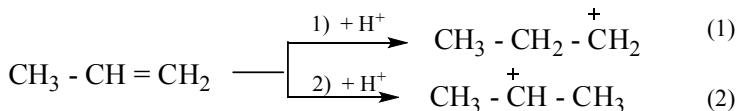
Как следует из приведенных примеров, для реакции бромирования алкенов и циклоалкенов характерна пространственная направленность.

При гидратации алкенов и их взаимодействии с кислотами, т. е. в тех реакциях, где двойная связь атакуется не бромом (Br), а протоном H мостиковый ион не может образоваться из-за малого размера электрофильной частицы. В этом случае протон обрывает σ -связь только с одним из углеродных атомов и возникает σ -комплекс, являющийся карбокатионом, который затем стабилизируется каким-либо анионом (рис. 24):



Рис. 24. Механизм взаимодействия алкенов с кислотами

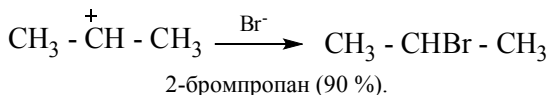
Известно, что реакции протекают через образование наиболее устойчивых промежуточных соединений. В случае несимметричных алкенов, например молекулы пропена, полярные реагенты типа HBr могут присоединиться двумя путями с образованием первичного и вторичного карбониевых катионов. При этом преимущественно образуется вторичный карбониевый катион, а в качестве конечного продукта 2-бромпропан, что согласуется с эмпирическим правилом Марковникова, согласно которому водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи:



первичный карбониевый катион (1)

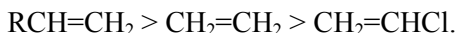
вторичный карбониевый катион (2)

В первичном карбониевом ионе углерод связан с одной алкильной группой и стабильность его будет меньше, чем во вторичном карбониевом ионе, связанном с двумя алкильными группами. Электронный дефицит, который испытывает углеродный атом во вторичном карбониевом ионе, компенсируется за счет положительного индуктивного эффекта двух алкильных групп (CH_3), тогда как в первичном карбониевом ионе только за счет положительного индуктивного эффекта одной алкильной группы – C_2H_5 . Делокализация положительного заряда и вследствие этого стабилизация карбониевого иона по второму пути больше, поэтому вторичный карбониевый ион является более устойчивым. Таким образом, большая стабильность вторичного карбониевого иона приводит к образованию конечного продукта – 2-бромпропана:



Исходя из вышесказанного, можно констатировать, что электрофильное присоединение к двойной углерод-углеродной связи протекает через стадию образования наиболее устойчивого карбониевого иона.

Ряд стабильности карбониевых ионов уменьшается в следующем ряду: третичные > вторичные > первичные > метильный, т.е. $\text{R}_3\text{C}^+ > \text{R}_2\text{CH}^+ > \text{RCH}_2^+ > \text{CH}_3^+$. При наличии в молекуле атом галогена стабильность промежуточных катионов изменяется следующим образом:



Нуклеофильное присоединение. Реакции нуклеофильного присоединения характерны для карбонилсодержащих соединений (альдегидов и кетонов). При этом отрицательно поляризованная часть (нуклеофил) присоединяющейся молекулы (RMgBr , HCN ,

HSO_3Na , $\text{HC}\equiv\text{CH}$, H_2) всегда направляется к углероду карбонильной группы, в то время как ее положительно поляризованная часть (электрофил) – к кислороду (рис. 25).

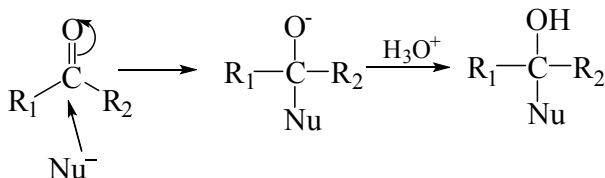
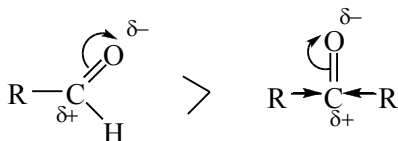


Рис. 25. Механизм реакции нуклеофильного присоединения

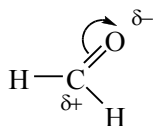
Реакционная способность оксосоединений, содержащих поляризованную карбонильную группу, в которой электронная плотность сдвинута от углерода к более электроотрицательному атому кислорода (табл. 2, рис. 1), в соответствии с чем в ней происходит перераспределение электронной плотности с появлением частично положительного заряда на углероде оксогруппы $\text{C}=\text{O}$. Атом углерода вследствие этого имеет электрофильный характер и, естественно, будет принимать атаку нуклеофильного реагента. Именно поэтому для карбонильной группы характерными являются реакции нуклеофильного присоединения A_N .

Мерой реакционной способности оксосоединений является величина положительного заряда на углероде их оксогруппы и чем больше этот заряд, тем они активнее. Исходя из этого, можно сделать следующие выводы:

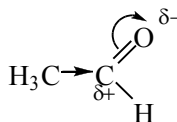
1. Альдегиды более активны, чем кетоны, так как в альдегидах содержится только одна алкильная группа, ^+I -эффект которой уменьшает величину положительного заряда на углероде оксогруппы в меньшей степени, чем в кетонах, содержащих две алкильные группы:



2. В гомологическом ряду альдегидов самым активным будет формальдегид, у которого в отличие от других альдегидов отсутствует алкильная группа, уменьшающая величину положительного заряда на углероде карбонильной группы:

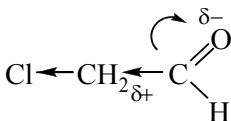


Метаналь (формальдегид,
или муравьиный альдегид)

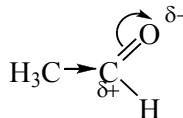


этаналь (ацетальдегид, или
уксусный альдегид)

3. Введение электроноакцепторных заместителей в α -положение оксогруппы, например галогенов, будет увеличивать положительный заряд на углероде этой группы и, следовательно, увеличивать реакционную способность альдегидов и кетонов:



Хлоруксусный альдегид



уксусный альдегид

Таким образом, характерными химическими реакциями для оксосоединений являются реакции нуклеофильного присоединения к углероду оксогруппы, Рассмотрим ряд примеров:

1. *Взаимодействие оксосоединений с алкилмагниегалогенидами* (реактивы Гриньяра).

С *формальдегидом* (метаналем) реактивы Гриньяра реагируют с образованием первичных спиртов (рис. 26, а), с *другими альдегидами* – вторичных спиртов (рис. 26, б) и *кетонами* – третичных спиртов соответственно (рис. 26, в). Во всех случаях взаимодействия, первоначально образовавшиеся магниевые соли необходимо разложить их обработкой разбавленной минеральной кислотой.

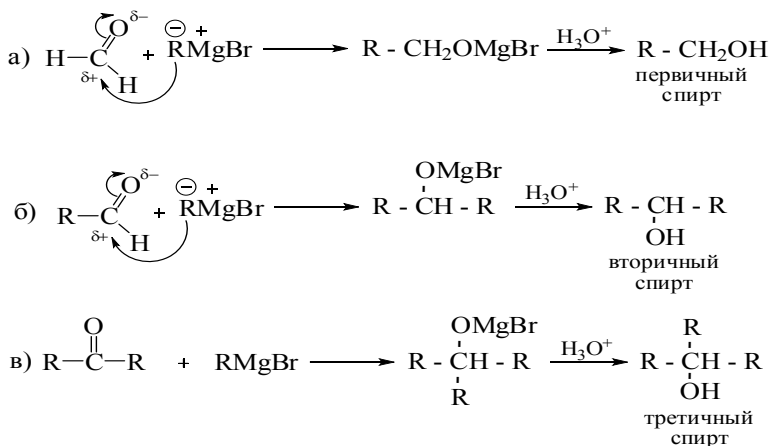
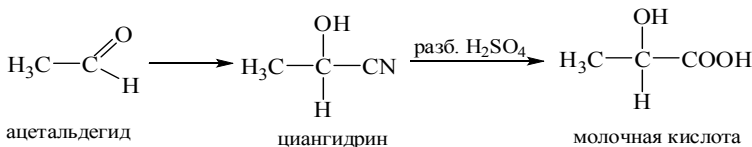


Рис. 26. Реакции альдегидов и кетонов с реактивами Гриньяра

2. Реакции альдегидов и кетонов с цианистым водородом, для которых требуется небольшое количество цианид-иона в качестве катализатора, чрезвычайно важны.



Механизм:

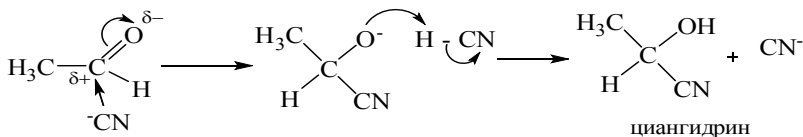


Рис. 27. Реакции альдегидов и кетонов с цианистым водородом

В результате реакции образуются *циангидрины*, которые используются для гомологизации молекул сахаров, в синтезе окси-

кислот, таких, как молочная кислота (рис. 27), аминокислот, увеличивая во всех случаях углеводородную цепь на один углеродный атом.

3. Реакция оксосоединений с бисульфитом натрия является качественной на карбонильную группу, так как образуемые бисульфитные производные всех альдегидов и кетонов являются белыми кристаллическими веществами, легко очищаемыми при перекристаллизации (рис. 28).

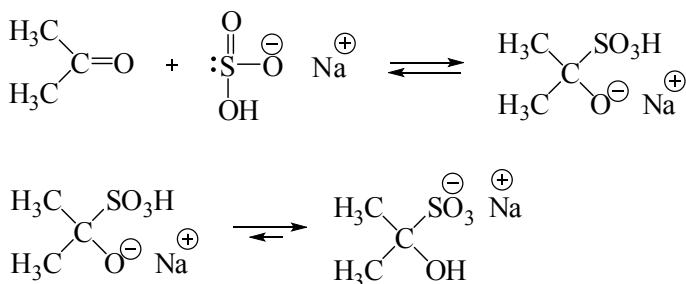


Рис. 28. Получение бисульфитных производных оксосоединений

4. При взаимодействии карбонилсодержащих соединений с ацетиленом получают первичные или вторичные, или третичные спирты ацетиленового ряда в зависимости от природы исходных оксосоединений (метаналь, другие альдегиды и кетоны), рисунок 29.

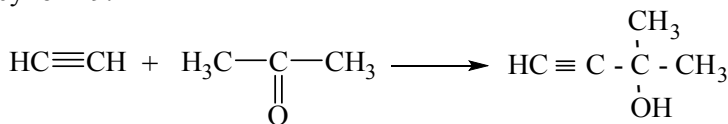


Рис. 29. Получение спиртов ацетиленового ряда

5. При взаимодействии альдегидов и кетонов с азотсодержащими соединениями (алкиламинами, гидроксиламином ($\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$), гидразином ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$), фенилгидразином ($\text{H}_2\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5$), NH_3 и т.д.), происходят реакции нуклеофильного замещения

атома кислорода карбонильной группы, в результате протекания последовательных реакций присоединения-отщепления.

Разберем механизм образования имина при взаимодействии ацетальдегида с этиламином. Взаимодействие этаналь с этиламином является реакцией нуклеофильного присоединения (A_N) реагента с неподеленной парой электронов у атома азота к электрофильному (электронодефицитному) карбонильному атому углерода (рис. 30). Атомы водорода, связанные с аммониевым атомом азота в биполярном ионе (I), имеют кислый характер, и один из них мигрирует в виде протона к атому кислорода с наибольшей электронной плотностью с образованием соединения (II).

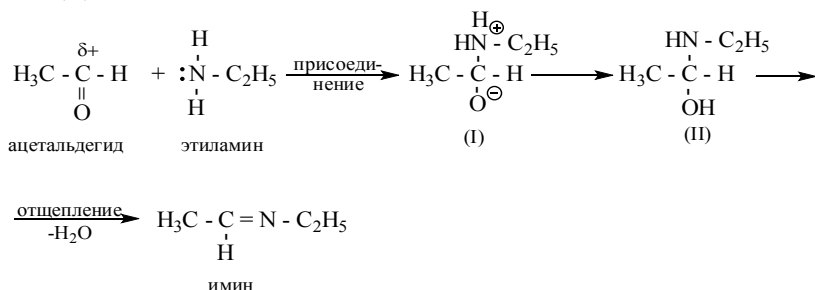
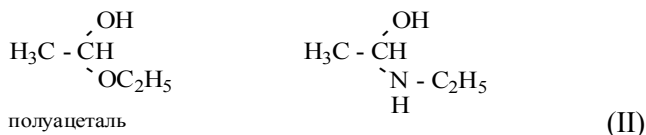


Рис. 30. Взаимодействие этаналь с этиламином с образованием имина

Соединение (II) является с химической точки зрения аналогом полуацеталь:



В этих соединениях атом углерода одновременно связан с двумя электроноакцепторными группами, что делает их неустойчивыми. В отличие от полуацеталь в соединении (II) имеется у азота «кислый» атом водорода, что создает возмож-

ность отщепления молекулы H_2O и тем самым повышения стабильности соединения.

Таким образом, образование имина (основание Шиффа) из ацетальдегида и этиламина протекает как реакции присоединения-отщепления, т. е. вначале происходит нуклеофильное присоединение этиламина к карбонильной группе ацетальдегида, а затем отщепление H_2O от продукта их взаимодействия с образованием устойчивого продукта реакции. Именно по такому пути идет взаимодействие карбонилсодержащих соединений с вышеуказанными другими азотсодержащими соединениями.

При взаимодействии оксосоединений с аммиаком образуются неустойчивые незамещенные имины, содержащие связь $>\text{C}=\text{NH}$, а при взаимодействии с ароматическими аминами – сравнительно устойчивые замещенные имины или основания Шиффа. Так, при встряхивании бензальдегида и анилина и последующего их охлаждения из смеси выпадают кристаллы азометина (рис. 31).

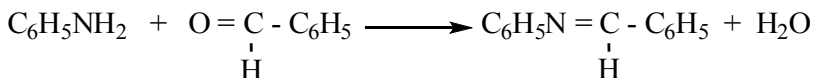


Рис. 31. Образование азометина

5.3. Реакции элиминирования

Для алкилгалогенидов характерны не только реакции замещения, но и реакции элиминирования (отщепления), и эти реакции часто конкурируют с замещением. Под влиянием атома галогена электронная пара связи $\text{C}-\text{H}$ у соседнего углеродного атома смещается к атому углерода, и водород становится более подвижным (более «кислым»). Этот эффект приводит к появлению в молекуле еще одного реакционного центра – атома водорода (CH -кислотный центр). Если в реакционной среде присутствует сильное основание, которое одновременно является и нуклеофилом, то наряду с вытеснением галогена может происхо-

диль отрыв (элиминирование) протона от соседнего углеродного атома (рис. 32).

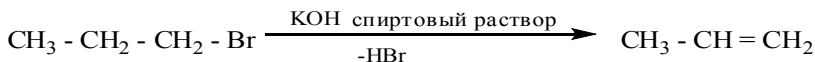


Рис. 32. Отщепление галогеноводорода от алкилгалогенида

Как видно из рисунка 32, результатом реакции элиминирования является образование алкена. Как и в случае замещения, возможны два механизма E1 (элиминирование мономолекулярное) и E2 (элиминирование бимолекулярное). В механизме E1 лимитирующей является отщепление уходящей группы с образованием карбониевого иона, от которого затем отщепляется H^+ с образованием алкена (рис. 33).

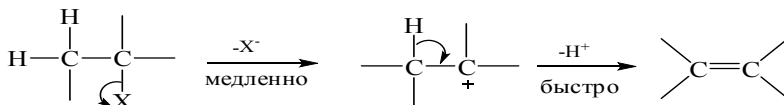


Рис. 33. E1-механизм

Как и в S_N1 -реакциях, ряд реакционной способности соответствует ряду стабильности образующихся карбониевых ионов, т.е. третичные > вторичные > первичные > метильный.

Реакции E2 имеют лишь одну стадию (рис. 34) и при этом отщепление протона основанием (B') происходит одновременно с отщеплением уходящей группы.

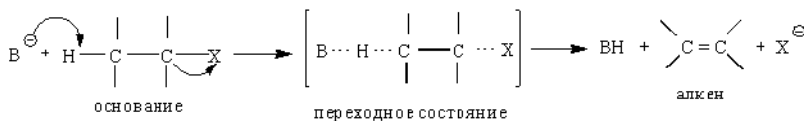


Рис. 34. E2-механизм

В случае третичных галогенпроизводных отщепление происходит легко и конкурирует с замещением, а в случае первичных соединений замещение доминирует над отщеплением. На практике для получения продукта замещения реакцию необходимо проводить в водном растворе щелочи, а чтобы синтезировать алкен, т.е. направить реакции по пути элиминирования, используют малополярный растворитель и большую концентрацию сильного основания, например концентрированный спиртовой раствор едкого калия, либо другое сильное основание.

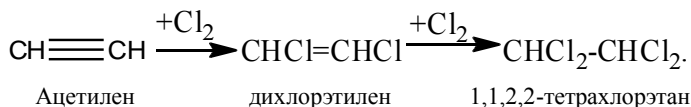
6

ИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ И ГИДРОГАЛОГЕНОВ В РЯДУ АЛКЕНОВ И АЛКИНОВ. ГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ СПИРТОВ. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В РЯДУ АРЕНОВ. ХЛОРИРОВАНИЕ СПИРТОВ И АЛЬДЕГИДОВ

К ионно-каталитическим реакциям относятся реакции присоединения галогенов и галогенводородов к кратным связям ($C=C$ и $C\equiv C$ связи), электрофильное замещение в ароматическом ряду, гидрогалогенирование спиртов, хлорирование спиртов, фенолов и альдегидов.

6.1. Присоединение галогенов по $C=C$ -связям и $C\equiv C$ -связям

Пропуская исходные реагенты через жидкую фазу, которой обычно является продукт реакции, легко осуществить присоединение хлора или брома по двойной связи (раздел 5, рис. 21). Эта реакция протекает достаточно быстро даже при низких температурах, но ее ускоряют катализаторы типа апротонных кислот (например, $FeCl_3$). К присоединению хлора способен и ацетилен:



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

Во всех этих процессах протекают побочные реакции замещения водорода; в результате образуются высшие хлориды (трихлорэтан из этилена, пентахлорэтан из ацетилен и т. д.). Замещение должно иметь радикально-цепной механизм, причем зарождение цепи осуществляется уже при низкой температуре за счет взаимодействия хлора с олефином. Для подавления этого процесса можно снизить температуру, но более эффективно применять ингибиторы цепных реакций и катализаторы апротонного типа. Один из возможных ингибиторов, а именно кислород, уже содержится в электролитическом хлор-газе, который и используют во всех рассматриваемых процессах. Добавление катализаторов, ускоряя присоединение, способствует повышению его селективности. В результате совместного действия кислорода и катализатора выход побочного продукта замещения при хлорировании этилена снижается с 10 до 0,5-2%.

Получаемые продукты. Наиболее многотоннажным из них является 1,2-дихлорэтан $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ (жидкость; температура кипения 83,5 °С). Его получают присоединением хлора к этилену и применяют для производства мономеров – винилхлорида $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ и винилиденхлорида $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, полихлоридов этана и этилена (в особенности растворителей – три- и тетрахло-рэтилена $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ и $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$), а также этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ и ряда других продуктов.

1,2-дихлорпропан $\text{ClCH}_2\text{CHClCH}_3$ (жидкость; температура кипения 98,6 °С) получают хлорированием пропилена. Применяют как фумигант и для синтеза полисульфидного каучука.

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

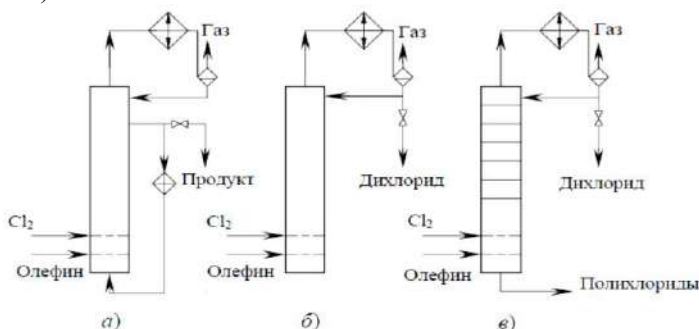
1,1,2,2-тетрахлорэтан $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ получают хлорированием ацетилен и используют для производства растворителя – трихло-

рэтилена. Из-за высокой стоимости ацетилена этот метод малоперспективен (чаще используются более эффективные способы переработки менее дорогостоящего этилена через 1,2-дихлорэтан).

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

Процесс осуществляют путем барботирования газообразных реагентов через жидкий продукт, в растворе которого и протекает взаимодействие. Процесс проводят при 70-100 °С, для подавления замещения используют ингибирующее действие кислорода и катализатор. Последним служит специально приготовленный FeCl_3 или чугунные брусочки, укладываемые в реакторе и образующие FeCl_3 под действием хлора. Соотношение органического реагента и хлора берут в этом случае близким к стехиометрическому лишь с небольшим избытком олефина ($\approx 5\%$), чтобы обеспечить полное исчерпание хлора.

Реакционные узлы для этих процессов бывают трех типов (рис. 35).



а – реакционный узел с выносным охлаждением; *б* – реакционный узел с отводом тепла за счет испарения; *в* – реакционный узел с совмещением хлорирования и ректификации

Рис. 35. Реакционные узлы для ионно-каталитического хлорирования в жидкой фазе

В первом случае реакцию проводят в барботажной колонне (рис. 35, *а*) с выносным охлаждением и обратным холодильником, в котором из отходящего газа конденсируются унесенные пары продуктов. Конденсат возвращают в реактор, а накапливающийся продукт выводят через боковой перелив и направляют на дальнейшую переработку.

В случае хлорирования ацетилена при указанном способе подвода реагентов в колонне наблюдаются вспышки, поэтому хлор вводят в циркуляционный контур, получая предварительно его раствор в тетрахлорэтано, который затем реагирует с барботирующим ацетиленом.

При получении сравнительно летучего 1,2-дихлорэтана значительная часть выделяющегося тепла снимается обратным конденсатором. Более того, выносной холодильник можно вообще устранить и отводить тепло за счет испарения. Дальнейшим усовершенствованием явилась ликвидация бокового слива продукта и организация его вывода из системы после обратного конденсатора, когда остальной конденсат возвращают в колонну для поддержания нужной температуры и уровня жидкости (рис. 35, *б*). В этом случае катализатор не загрязняет продукт, а остается в колонне и работает длительное время при незначительном расходе на единицу количества продукта. Наконец, нашли применение системы с совмещением хлорирования и ректификации (рис. 35, *в*). В куб колонны, выполняющий роль реактора, вводят этилен и хлор. В ректификационной части колонны отделяют 1,2-дихлорэтан от трихлорэтана, собирающегося в кубе, причем тепло реакции полезно используется для разделения продуктов.

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

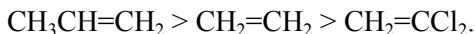
6.2. Гидрогалогенирование по C=C и C≡C-связям

Гидрогалогенирование по C=C-связи. Гидрогалогенирование является экзотермической обратимой реакцией. Ее равновесие смещается вправо при снижении температуры, при температуре ниже 50 °C реакция становится практически необратимой:



Реакционная способность разных галогеноводородов возрастает в ряду, противоположном активности свободных галогенов: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$. При этом HI и HBr нередко присоединяются без катализаторов, но для гидрохлорирования катализаторы необходимы. Катализаторами служат апротонные кислоты, чаще всего AlCl_3 или FeCl_3 .

Механизм реакции (раздел 5) определяет направление присоединения, а также тот же ряд реакционной способности ненасыщенных веществ, как при реакции присоединения галогенов:



При гидрохлорировании обычно протекает побочная реакция полимеризации ненасыщенных веществ, также катализируемая MCl_3 . Образуются жидкие низкомолекулярные полимеры, выход которых растет при повышении температуры. Снижению его способствуют относительно низкая температура и избыток HCl, который обеспечивает, кроме того, более полное превращение органического реагента.

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

$(C_2H_5)_2SiCl_2$, тетраэтилсвинца $Pb(C_2H_5)_4$, этилмеркаптана C_2H_5SH и этилцеллюлозы, а также для местной анестезии в медицине.

Аналогично из этилена и HBr получают этилбромид C_2H_5Br . Эта жидкость (т. к. $38,4\text{ }^{\circ}C$) применяется для приготовления раствора тетраэтилсвинца.

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

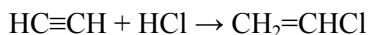
Оба процесса можно комбинировать, используя 1,1,2-трихлорэтан, побочно образующийся при хлорировании 1,1-дихлорэтана, для получения метилхлороформа.

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

Процесс осуществляют в реакторах типа барботажных колонн, причем схема реакционного узла аналогична изображенной на рисунке 35, а. Из отходящего газа после холодильника отделяют конденсат, а избыточный хлорид водорода направляют на абсорбцию водой. Жидкий продукт, стекающий через

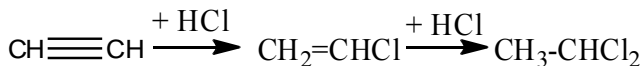
боковой перелив колонны, нейтрализуют щелочью и перегоняют. В случае синтеза хлорэтана, кроме описанной схемы, возможна и другая реакция (рис. 35, б), когда выделяющееся тепло отводится только обратным конденсатором за счет испарения продукта в реакторе. Из-за высокой летучести хлорэтана его необходимо извлекать из отходящего газа (абсорбцией или адсорбцией).

Гидрохлорирование по C≡C-связи. Реакция присоединения хлорида водорода к ацетиленовым углеводородам типична для соединений с тройной связью:



Реакция в некоторой степени обратима, но при умеренных температурах равновесие почти полностью смещено вправо.

Присоединение HCl к ацетилену протекает последовательно – с образованием вначале винилхлорида, а затем 1,1-дихлорэтана:



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

Для жидкофазного гидрохлорирования пригодна соль одновалентной меди, так как она не дезактивируется и мало ускоряет

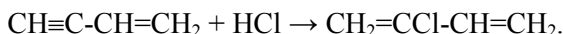
взаимодействие ацетиленовых соединений с водой. Катализатор представляет собой раствор Cu_2Cl_2 в соляной (хлористоводородной) кислоте, содержащей хлорид аммония. В присутствии Cu_2Cl_2 развивается побочный процесс димеризации ацетилена, приводящий к винилацетилену:



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

Получаемые продукты. Винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (бесцветный газ, температура конденсации – $13,9^\circ\text{C}$) – один из важнейших мономеров, широко применяемый для получения разнообразных полимерных материалов. Он служит также промежуточным продуктом для синтеза 1,1,2-трихлорэтана, винилиденхлорида, метилхлороформа.

Хлоропрен $\text{CH}_2=\text{CClCH}=\text{CH}_2$ (жидкость; температура кипения $59,4^\circ\text{C}$) получают в промышленности жидкофазным гидрочлорированием винилацетилена при $40-60^\circ\text{C}$ в присутствии Cu_2Cl_2 :



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

Производство винилхлорида из ацетилена. Промышленный синтез винилхлорида из ацетилена и хлорида водорода представляет собой газофазный гетерогенно-каталитический процесс. Катализатор готовят, пропитывая активный уголь водным раствором сулемы, с последующей сушкой. В полученном катализаторе содержится 10% (мас.) HgCl_2 . Ввиду сильной токсичности сулемы и взрывоопасности ацетилена к производству ви-

нилхлорида предъявляются жесткие требования в отношении техники безопасности и охраны труда.

Смесь ацетилена и хлорида водорода пропускают через реакционное пространство, заполненное твердым катализатором. Исходные вещества должны быть сухими, чтобы не происходило чрезмерного образования ацетальдегида и излишней коррозии аппаратуры. Хлорид водорода берут в небольшом избытке по отношению к ацетилену (5-10%), что увеличивает степень конверсии ацетилена. Оптимальной температурой считается 160-180 °С, когда процесс идет достаточно быстро и в то же время не происходит чрезмерного уноса сулемы, имеющей значительную летучесть. При постепенной потере сулемы и снижении активности контакта повышают температуру до 200-220 °С.

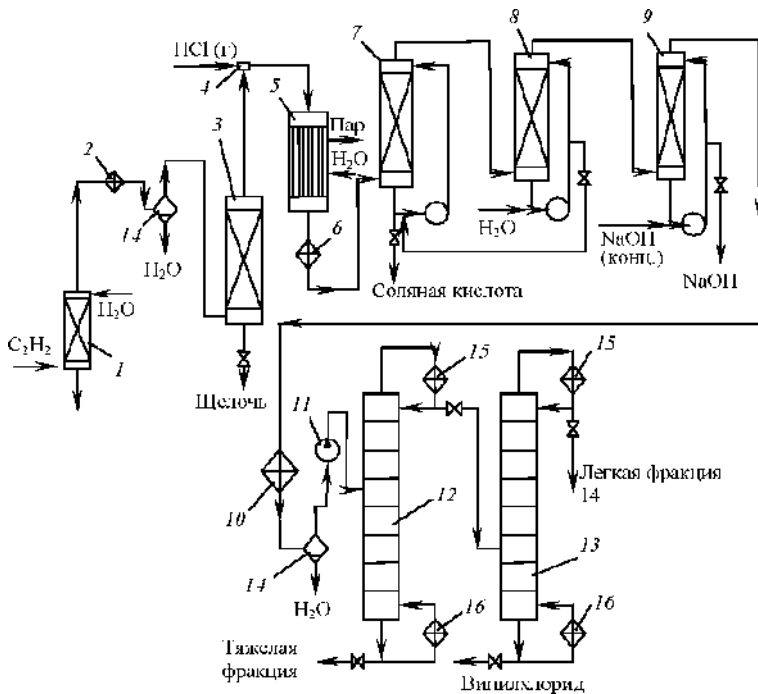
Вследствие высокой экзотермичности процесс проводят в трубчатых аппаратах: в трубах находится катализатор и движется газовая смесь, а в межтрубном пространстве циркулирует охлаждающий агент. В качестве хладагента можно использовать органические теплоносители, воду или водный конденсат, кипящий под некоторым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

Технологическая схема производства представлена на рисунке 36.

Очищенный ацетилен проходит огнепреградитель 1 и осушается вначале за счет конденсации влаги в рассольном холодильнике 2, а затем твердой щелочью в колонне 3. В смесителе 4 он смешивается с сухим хлоридом водорода и поступает в трубчатый реактор 5.

Степень конверсии ацетилена составляет 97-98%, причем реакционные газы содержат 93% винилхлорида, 5% HCl, 0,5-1,0% C₂H₂ и по 0,3% ацетальдегида и 1,1-дихлорэтана. Они уносят с собой пары сулемы. Газ охлаждается в холодильнике 6 и очищается от сулемы и HCl последовательно в скрубберах 7, 8 и 9 соляной кислотой (20%), водой и циркулирующей щелочью. После этого газ осушают в рассольном холодильнике 10 и сжимают компрессором 11 до 0,7-0,8 МПа. Смесь последовательно разделяют в ректификационных колоннах 12 и 13, от-

деляя вначале тяжелый остаток (1,1-дихлорэтан), а затем легкий погон (ацетилен, остатки ацетальдегида).



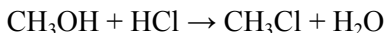
1 – огнепреградитель; 2, 6, 10 – холодильники; 3 – осушительная колонна;
4 – смеситель; 5 – реактор; 7-9 – скрубберы; 11 – компрессор;
12, 13 – ректификационные колонны; 14 – сепаратор; 15 – дефлегматор;
16 – кипятильник

Рис. 36. Технологическая схема получения винилхлорида гидрохлорированием ацетилена

Недостатком рассмотренного метода синтеза винилхлорида и хлоропрена является применение дорогостоящего ацетилена, что при получении винилхлорида дополняется высокой токсичностью сулемы, а при синтезе хлоропрена – низким выходом продукта.

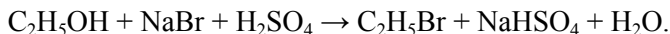
6.3. Гидрогалогенирование спиртов

Данная реакция состоит в замещении OH-группы на атомы хлора или брома, что достигается при действии на спирты HCl (или HBr) по обратимой экзотермической реакции:



В случае третичных, вторичных и высших первичных спиртов реакцию можно проводить в жидкой фазе без катализаторов, смещая равновесие за счет отгонки воды или синтезируемого хлорпроизводного. Механизм реакции состоит в протонировании спирта и последующем нуклеофильном замещении группы $^+\text{OH}_2$ (раздел 5).

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



Для жидкофазных процессов иногда используют насыщенный раствор ZnCl_2 в соляной кислоте, а для газофазных – ZnCl_2 на пористых носителях. Роль хлорида цинка как апротонной кислоты состоит в непосредственном активировании молекулы спирта или в образовании сильной кислоты H_2ZnCl_4 , протонирующей спирт.

Наиболее многотоннажный продукт, получаемый гидрохлорированием спиртов, – *хлорметан* CH_3Cl . Его производят из безводного HCl и метанола в газовой фазе с гетерогенным катализатором (ZnCl_2 на силикагеле или на пемзе) при 200-350 °C, применяя для смещения равновесия избыток HCl (20-50%). Реакцию проводят в трубчатом или адиабатическом реакторе с неподвижным слоем гетерогенного катализатора. Продукты реак-

ции, состоящие из непревращенных реагентов, CH_3Cl , H_2O и побочно образующегося диметилового эфира, охлаждают; при этом из них конденсируются соляная кислота и метанол. Метанол отгоняют и возвращают на реакцию. Газообразную смесь очищают от метанола и HCl водой и водной щелочью. Затем хлорметан очищают от диметилового эфира концентрированной серной кислотой, нейтрализуют, сушат и конденсируют под давлением. Для синтеза хлорметана этот метод является преобладающим и более экономичным, чем хлорирование метана.

6.4. Хлорирование ароматических соединений в ядро

Замещение в ядро происходит в присутствии катализаторов ионных реакций, когда оно становится практически единственным направлением хлорирования ароматических соединений. Хлорирование очень чувствительно к влиянию заместителей. Так, толуол хлорируется во много раз быстрее бензола, а фенол вступает в реакцию даже в отсутствие катализаторов. Подобно другим реакциям заместительного хлорирования, процесс протекает по типу последовательно-параллельных превращений с замещением одного за другим имеющихся атомов водорода, пока не будет получен продукт исчерпывающего хлорирования. В этой системе реакций из-за дезактивирующего влияния хлора каждая последующая стадия протекает медленнее предыдущей, причем различие в их скоростях больше, чем при хлорировании парафинов (например, хлорбензол хлорируется в 8 раз медленнее бензола) (раздел 5). Селективность процесса регулируют, как и при других реакциях заместительного хлорирования, изменяя соотношение хлора и ароматического соединения.

Получаемые продукты. Хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (жидкость; температура кипения 132°C) получают хлорированием бензола с побочным образованием дихлорбензолов. Применяют как растворитель и промежуточный продукт для синтеза некоторых нитрохлорбензолов, хлоранилинов, нитрофенолов. Дихлорбензолы

($C_6H_4Cl_2$), побочно образующиеся при производстве хлорбензола, представляют собой смесь 40% *орто*-, 55% *пара*- и 5% *мета*-изомеров. Из нее кристаллизацией выделяют *п*-дихлорбензол (температура плавления $53^\circ C$), который используют как инсектицид. Остаток от кристаллизации является техническим *о*-дихлорбензолом, применяемым в качестве растворителя. Гексахлорбензол C_6Cl_6 (температура плавления $231^\circ C$) получают хлорированием любых хлоридов бензола. Он является фунгицидом и промежуточным продуктом для синтеза пентахлорфенола и соответствующего фенолята.

Хлорнафталины, а именно моноклорнафталин $C_{10}H_7Cl$ и смесь три- и тетрахлорнафталинов получают хлорированием нафталина и применяют соответственно для приготовления этиловой жидкости и заменителя воска (под названием галовакс).

Совол представляет собой хлорированный бифенил с 4-5 атомами хлора в молекуле. Применяют как пластификатор полимеров, в качестве электроизоляционного и смазочного масла, как консервант древесины.

При *хлорировании фенола* последовательно образуются следующий ряд хлорфенолов (рис. 37).

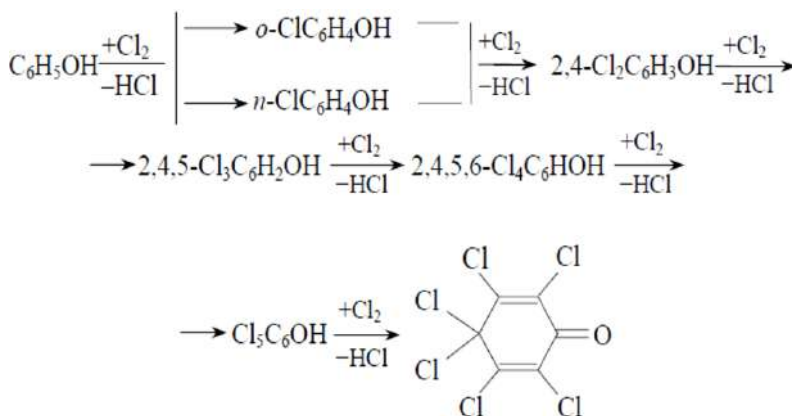


Рис. 37. Хлорирование фенола

Пентахлорфенол получают хлорированием трихлорфенолов или щелочным гидролизом гексахлорбензола и применяют как промышленный антисептик, в особенности для консервации древесины. Для этой же цели, а также в качестве гербицида используют *пентахлорфенолят натрия* C_6Cl_5ONa .

2,4-Дихлорфенол и *2,4,5-трихлорфенол* получают хлорированием фенола. Они являются промежуточными продуктами для синтеза гербицидов – продуктов их конденсации с солью монохлоруксусной кислоты (препараты 2,4-Д и 2,4,5-Т), имеющих общую формулу $ArOCH_2COONa$.

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

Технология процесса. Рассматриваемые реакции всегда осуществляют в жидкой фазе, барботируя хлор через исходный реагент, в котором постепенно накапливаются образующиеся продукты. По технологии этот процесс объединяет некоторые черты радикально-цепного хлорирования в жидкой фазе и ионно-каталитического хлорирования олефинов. Его сходство с первым состоит в последовательном характере реакций, оформлении реакционного узла и стадии переработки отходящего газа, а со вторым – в использовании электролитического хлор-газа, катализаторов в виде стальных брусьев (или колец) или $FeCl_3$ и оформлении стадии переработки жидкой реакционной массы. Подготовка сырья состоит в осушке хлор-газа серной кислотой и осушке органического реагента азеотропным методом или другими способами.

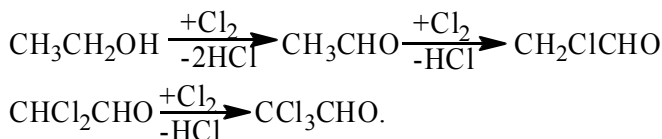
Процесс хлорирования осуществляют периодически или непрерывно, причем в обоих случаях очень важен способ отвода большого количества тепла. Процесс проводят при температуре 70-100 °С, отводя тепло за счет испарения избыточного бензола при помощи обратного конденсатора. Такой же метод применяют для хлорирования более высококипящих веществ, когда процесс ведут в растворе легкокипящего растворителя (напри-

мер, в растворе 1,2-дихлорэтана). В этих случаях оформление реакционного узла аналогично изображенному на рисунке 10 в, причем, для подавления побочных реакций более глубокого хлорирования целесообразно секционировать колонну тарелками. Хлорирование некоторых высококипящих веществ (фенол, нафталин) проводят, однако, и в жидкой массе или в расплаве веществ без применения растворителя. Тогда тепло отводят при помощи внутренних или выносных холодильников, используя для периодического и непрерывных процессов реакционные узлы, подобные изображенным на рисунке 10 а и 10 б. При введении нескольких атомов хлора и происходящих при этом снижении скорости реакции и повышении температуры плавления смеси постепенно увеличивают температуру реакции до 150-180 °С.

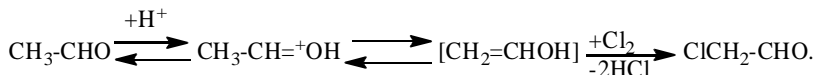
Переработка отходящего газа состоит в улавливании летучих хлорорганических веществ (путем охлаждения или абсорбции) и утилизации HCl с получением концентрированной соляной кислоты. Оформление этого узла аналогично таковому, изображенному на рисунке 11. Переработка жидких продуктов заключается в их нейтрализации и катализатора водой и водной щелочью, после чего продукты выделяют перегонкой или кристаллизацией.

6.5. Хлорирование спиртов, альдегидов и кетонов

При хлорировании спиртов свободным хлором первоначально происходит окисление спирта в альдегид или кетон, после чего протекает последовательное замещение атомов водорода на хлор в алкильной группе, находящейся в α-положении к карбонильной группе. Например, при хлорировании этилового спирта конечным продуктом будет хлораль:

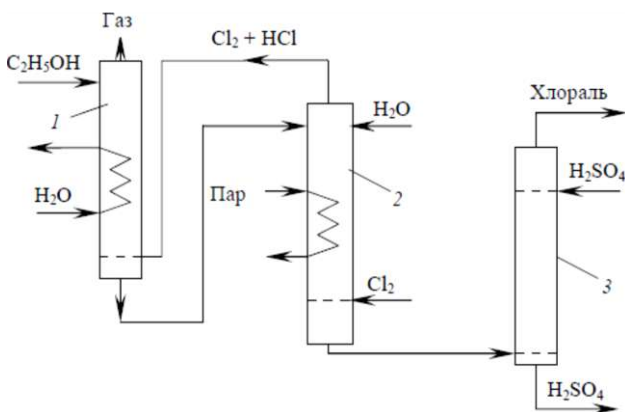


Скорость хлорирования карбонильных соединений пропорциональна их концентрации, не зависит от концентрации хлора и ускоряется кислотами, в частности образующимся HCl . Лимитирующей стадией является енолизация, за которой следует быстрое взаимодействие с хлором:



Из продуктов хлорирования кислородсодержащих соединений наибольшее значение имеет *хлораль* CCl_3CHO . Эту жидкость (температура кипения $97,8^\circ\text{C}$) применяют для: производства пестицидов (трихлорацетат натрия, хлорофос).

В промышленности хлораль получают хлорированием этанола, причем первые стадии протекают с высокой скоростью, а заключительная – сравнительно медленно. В связи с этим при периодическом процессе постепенно повышают температуру от 40 до $80\text{--}90^\circ\text{C}$. Непрерывный синтез осуществляют в каскаде из двух барботажных колонн с противотоком газа и жидкости (рис. 38).

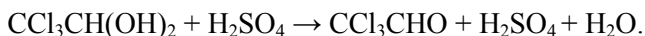


1, 2 – реакционные колонны; 3 – промывная колонна

Рис. 38. Реакционный узел для получения хлоралья

В первую колонну *I*, где охлаждением поддерживают температуру 55-65 °С, подают спирт и смесь хлора с HCl после второй ступени. Жидкость, содержащая смесь хлорацетальдегидов, их ацеталей и полуацеталей, перетекает во вторую колонну, работающую при 90 °С, куда подают хлор и воду. Назначение воды – гидролиз ацеталей, что обеспечивает более полное использование спирта.

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



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

7

СОСТАВ НЕФТИ И ЕЁ СВОЙСТВА

Сырая нефть (от персидского слова *нефт* – вспыхивать, воспламеняться) представляет собой жидкую с характерным запахом природную ископаемую смесь углеводородов широкого физико-химического состава, которая содержит растворенный газ, воду, минеральные соли, механические примеси и служит основным сырьем для производства жидких энергоносителей (бензина, керосина, дизельного топлива, мазута), смазочных масел, битума и кокса. Цвет нефти зависит от растворенных в ней смол: красно-коричневая, иногда почти чёрного цвета, темно-бурая, буро-зеленоватая, а иногда светлая, почти бесцветная. На свету нефть слегка флуоресцирует. Под действием ультрафиолетового света нефть светится голубым или желто-бурым светом, это используют при поиске нефти, которая распространена в осадочных породах земли, ее максимальное число залежей располагается на глубине 1-3 км.

К основным физическим характеристикам нефти и нефтепродуктов относятся: 1) плотность; 2) молекулярная масса (вес); 3) вязкость; 4) температуры вспышки, воспламенения и самовоспламенения; 5) температуры застывания, помутнения и начала кристаллизации; 6) электрические или диэлектрические свойства; 7) оптические свойства; 8) растворимость и растворяющая способность.

Для нефти и нефтепродуктов плотность (кг/м^3 или г/см^3) является нормируемым показателем качества. Поскольку основу нефти составляют углеводороды (УВ), то ее плот-

ность обычно меньше единицы. Плотности нефтепродуктов существенно зависят от фракционного состава (табл. 6).

Таблица 6

Плотность нефтепродуктов

Плотность нефти 0,65-1,05 (обычно 0,82-0,95) г/см ³	Бензин (плотн. 0.710-0.750 г/см ³)
	Керосин (плотн. 0.750-0.780 г/см ³)
	Дизельное топливо (плотн. 0.800-0.850 г/см ³)
	Масляные погоны (плотн. 0.910-0.980 г/см ³)
	Мазут (плотн. ~ 0.950 г/см ³)
	Гудрон (плотн. 0.990-1.0 г/см ³)
	Смоли (плотн. > 1.0 г/см ³)

Высоковязкие смолистые нефти имеют плотность, близкую к единице. На величину плотности нефти оказывает существенное влияние наличие в ней растворенных газов, количество смолистых веществ и фракционный состав. Плотность фракций нефтей плавно увеличивается по фракциям.

Для углеводородов средних фракций нефти с одинаковым числом углеродных атомов плотность возрастает в следующем ряду: алканы < алкены < изоалканы < изоалкены < алкилциклопентаны < алкилциклогексаны < алкилбензолы < алкилнафталины.

Для бензиновых фракций плотность заметно увеличивается с увеличением количества бензола и его гомологов. Нефть, плотность которой ниже 0.83, называется лёгкой, 0.831-0.860 – средней, выше 0.860 – тяжёлой. Более 80% доказанных мировых запасов нефти относится к тяжёлому типу нефтей, характеризующихся высокой плотностью и большим содержанием асфальтенов, металлов (ванадий, никель) и серы.

Для характеристики нефти, как правило, используют величины относительной плотности. *Относительная плотность (γ)* – это безразмерная величина, численно равная отношению массы нефтепродукта (m_n^t) при температуре определения к массе дистиллированной воды при 4 °C (m_v^t), взятой в том же объеме:

$$\gamma_4^t = m_n^t / (m_v^t)$$

Поскольку плотность воды при 4 °С равна единице, то численное значение абсолютной плотности и относительной совпадают.

Наряду с плотностью в нефтехимии существует понятие *относительного удельного веса (g)*. *Относительным удельным весом (g)* называется отношение веса нефтепродукта при температуре определения к весу дистиллированной воды при 4 °С в том же объеме.

Совершенно очевидно, что при одной и той же температуре плотность и удельный вес численно равны друг другу (принято определять плотность и удельный вес при температурах 15 и 20 °С).

Зависимость плотности нефтепродуктов от температуры имеет линейный характер. Зная плотность нефти при температуре t градусов, можно найти ее плотность при 20 °С:

$$r_{4}^{20} = r_{4}^{t} + Dt \cdot (t - 20),$$

где Dt – температурная поправка к плотности на 1 град, находится по таблицам или может быть вычислена по формуле:

$$Dt = (18,310 - 13,233 \cdot r_{4}^{20}) \cdot 10^{-4}$$

Таким образом, плотность нефтей и нефтепродуктов уменьшается с ростом температуры. Все нефтепродукты представляют собой смеси углеводородов. Среднюю плотность нефтепродукта определяют по правилу смешения и аддитивности.

Определение плотности проводят с помощью ареометров или *нефтенсиметров*, а также гидростатических весов Мора-Вестфала или пикнометрическим методом. Последний метод определения считается наиболее точным.

Молекулярный вес нефти и нефтепродуктов имеет лишь усредненное значение (M_{cp}) и зависит от состава и количественного соотношения компонентов смеси. Средняя молекулярная масса 220-300 г/моль (редко 450-470 г/моль).

Нетрудно определить, что первый представитель жидких углеводородов, входящих в состав нефти, – пентан, имеет молекулярную массу 72. У смолистых веществ она может достигать величины 1.5-2.0 тыс. у.е. Для большинства нефтей средняя молекулярная масса находится в пределах 250-300 у.е. По мере увеличения диапазона кипения нефтяных фракций молекулярная масса ($M_{\text{ср.}}$) плавно увеличивается от 90 °С (для фракции 50-100 °С) до 480 °С (для 550-600 °С).

Для упрощенных технологических расчетов существует формула Воинова:

$$M_{\text{ср.}} = a + bt_{\text{ср.}} + ct_{\text{ср.}},$$

где a , b , c – постоянные, различные для каждого класса углеводородов

$t_{\text{ср.}}$ – средняя температура кипения нефтепродукта, определяемая по соответствующим таблицам.

В частности, для алканов эта формула имеет вид:

$$M_{\text{ср.}} = 60 + 0.3 t_{\text{ср.}} + 0.001 t_{\text{ср.}}^2.$$

За рубежом для характеристики молекулярной массы нефтей и нефтепродуктов нередко используют формулу Крега, в которой фигурирует значение плотности при 15 °С:

$$M_{\text{ср.}} = 44.29 \cdot r^{15} / (1.03 - r^{15})$$

Для более точного определения среднего молекулярного веса нефтепродуктов пользуются экспериментальными данными, полученными криоскопическим и эбулиоскопическим методами.

Для технологических расчетов молекулярной массы используют специальные графики зависимости средней молекулярной массы от средней температуры кипения или плотности нефти.

Молекулярные веса отдельных нефтяных фракций обладают свойством аддитивности, поэтому, зная молекулярную массу от-

дельных компонентов и их содержание в смеси, можно рассчитать средний молекулярный вес нефтепродуктов:

$$M_{\text{ср.}} = M_1 n_1 + M_2 n_2 + M_3 n_3 + \dots$$

Связь между молекулярной массой и относительной плотностью нефтяных фракций определяется по формуле Крега:

$$M = \frac{44.29 \cdot \rho^{15}}{1.03 - \rho^{15}}.$$

Вязкостью или внутренним трением называется свойство, проявляющееся в сопротивлении, которое нефть оказывает при перемещении одной ее части относительно другой под влиянием действия внешней силы. Значение вязкости при характеристике нефтей чрезвычайно велико. Наибольшее значение вязкость имеет при расчете нефтепроводов, при расчетах, связанных с подачей топлива и т.д. Вязкость является важнейшей физической константой, характеризующей эксплуатационные свойства котельных, дизельных топлив и других нефтепродуктов. Особенно важна эта характеристика для определения качества масляных фракций, получаемых при переработке нефти и качества стандартных смазочных масел. По значению вязкости судят о возможности распыления и перекачивания нефтепродуктов, при транспортировке нефти по трубопроводам, топлив в двигателях и т.д.

Вязкость нефти и нефтепродуктов зависит от химического и фракционного состава. Вязкость изменяется в широких пределах (от 1,98 до 265,90 мм²/с для различных нефтей) и определяется фракционным составом нефти и её температурой (чем она выше и больше количество лёгких фракций, тем ниже вязкость), а также содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (чем их больше, тем вязкость выше).

Различают динамическую ($\dot{\eta}$) и кинематическую (n) вязкость нефтей (из физики $n = \dot{\eta} / r$).

Динамическая вязкость ($\dot{\eta}$) или *внутреннее трение* – это свойство реальных жидкостей оказывать сопротивление сдвигающим касательным усилиям. Это свойство проявляется при движении жидкостей. Единица измерения – н•с/м². Динамическую вязкость иногда характеризуют как сопротивление, которое оказывает жидкость при относительном перемещении двух слоев.

Кинематическая вязкость (n) – величина, равная отношению динамической вязкости ($\dot{\eta}$) к ее плотности (r) при той же температуре, т.е. $n = \dot{\eta} / r$

Кинематическая вязкость нефтей различных месторождений изменяется в широких пределах (от 2 до 300 *сст* (сантистокс) – при 20 °С). Однако средняя вязкость большинства нефтей составляет величину от 40 до 60 *сст*.

Кинематическая вязкость является важнейшей характеристикой нефтяных смазочных масел, поскольку именно от величины вязкости зависит способность смазочного масла обеспечивать необходимый гидродинамический режим смазки. Неслучайно для смазочных масел, предназначенных для определенного вида машин и механизмов, величина вязкости (g_{50} и g_{100}) является главной нормирующей составляющей.

Определение кинематической вязкости проводят в стеклянных вискозиметрах, снабженных калиброванными капиллярами. Для ряда нефтепродуктов нормированным параметром является так называемая *условная вязкость*, определяемая в металлических вискозиметрах.

Условной вязкостью называется отношение времени истечения из вискозиметра 200 мл нефтепродукта при температуре испытания ко времени истечения 200 мл дистиллированной воды при 20 °С. Условная вязкость – величина относительная, безразмерная и выражается в условных градусах (°ВУ).

Между величинами условной и кинематической вязкостью выведена эмпирическая зависимость:

для η от 1 до 120 сст:

$$n_t = (7.24 \text{ ВУ}_t - 6.25/\text{ВУ}_t \text{ или } n_t = (7.31 \text{ ВУ}_t - 6.31/\text{ВУ}_t)$$

для $\eta > 120 \text{ сст}$:

$$n_t = 7.4 \text{ ВУ}_t.$$

Для нефтяных фракций по мере увеличения их молекулярного веса и температуры кипения вязкость значительно возрастает. Так, например, вязкость бензинов при 20 °С приблизительно равна 0.6 сст, а вязкость остаточных масел – 300-400 сст. Следует помнить, что вязкость масел не обладает свойством аддитивности. Поэтому вязкость смеси масел нельзя определить расчетным путем как средневзвешенную величину. Для определения вязкости смесей пользуются специальными *номограммами* (кривыми). По этим *номограммам* можно установить, в каких соотношениях следует смешать компоненты для получения масел с заданной вязкостью.

Значение вязкости сильно зависит от температуры. При низких температурах вязкость нефтепродуктов значительно повышается, и наоборот. Поскольку многие масла и другие нефтепродукты эксплуатируются в широком диапазоне температур, то характер температурной кривой вязкости служит для них важной качественной характеристикой. Чем эта кривая (зависимость) более пологая, тем выше качество масла.

Зависимость вязкости от температуры описывается эмпирической формулой Вальтера:

$$\lg [\lg(n_t + 0.6)] = A - B \lg T,$$

где А и В – постоянные величины.

Для оценки вязкостно-температурных свойств нефтяных масел применяют следующие показатели:

1) отношение вязкости при 50 °С к вязкости при 100 °С (g_{50}/g_{100});

2) температурный коэффициент вязкости (ТКВ). Его определяют в диапазоне от 0 до 100 °С и от 20 до 100 °С по формулам:

$$\text{ТКВ}_{0-100} = (n_0 - n_{100})/n_{50} \text{ и } \text{ТКВ}_{20-100} = 1.25(n_{20} - n_{100})/n_{50}$$

3) *индекс вязкости* – условный показатель, представляющий собой сравнительную характеристику испытуемого и эталонного масла. Обычно рассчитывается по специальным таблицам на основании значения кинематической вязкости при 50 °С и 100 °С. В частности, его определяют как отношение значений кинематической вязкости нефтепродукта при 50 °С и 100 °С, соответственно:

$$I = n_{50}/n_{100}.$$

Температуры вспышки, воспламенения и самовоспламенения. Нефть – легковоспламеняющаяся жидкость. Продукты нефтепереработки относятся к числу пожароопасных веществ. Пожароопасность керосинов, масел, мазутов и других тяжелых нефтепродуктов оценивается температурами вспышки и воспламенения.

Температура вспышки – это температура, при которой нефть, нагреваемая при определенных условиях, выделяет такой количество паров, которое образует с воздухом смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени. Следует отметить, что при определении температуры вспышки бензинов и легких нефтей определяют верхний предел взрываемости, а для остальных нефтепродуктов – нижний. Температура вспышки зависит от фракционного состава нефтепродуктов. Чем ниже пределы перегонки нефтепродукта, тем ниже и температура вспышки. В среднем температура вспышки бензинов находится в пределах от – 30 до –40 °С, керосинов 30-60 °С, дизельных топлив 30-90 °С и нефтяных масел 130-320 °С. По температуре вспышки можно судить о наличии примесей более низкокипящих фракций в тех или иных товарных или промежуточных нефтепродуктах.

Температурой воспламенения называется та температура, при которой нагреваемый при определенных условиях нефтепродукт загорается и горит не менее 5 секунд. Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки. Чем тяжелее нефтепродукт, тем больше эта разница. При наличии в маслах летучих примесей эти температуры сближаются.

Температурой самовоспламенения называется температура, при которой нагретый нефтепродукт в контакте с воздухом воспламеняется самопроизвольно без внешнего пламени. Температура самовоспламенения нефтепродуктов зависит и от фракционного состава и от преобладания углеводородов того или иного класса. Чем ниже пределы кипения нефтяной фракции, тем она менее опасна с точки зрения самовоспламенения. Температура самовоспламенения уменьшается с увеличением среднего молекулярного веса нефтепродукта. Тяжелые нефтяные остатки самовоспламеняются при 300–350 °С, а бензины только при температуре выше 500 °С. При появлении внешнего источника пламени (огня или икры) положение резко меняется, и легкие нефтепродукты становятся взрыво- и пожароопасными. Из углеводородов самыми высокими температурами самовоспламенения характеризуются ароматические углеводороды.

Температуры застывания, помутнения и начала кристаллизации. Нефть и нефтепродукты не являются индивидуальными веществами, а представляют собой сложную смесь органических соединений. Поэтому они не имеют определенной температуры перехода из одного агрегатного состояния в другое. Влияние температуры на агрегатное состояние нефти и нефтепродуктов имеет важное значение при их транспортировке и эксплуатации. При понижении температуры часть компонентов нефти - становятся более вязкими и малоподвижными, растворенные углеводороды могут выделяться в виде кристаллов. Это весьма осложняет товарно-транспортные операции и эксплуатацию нефти при низких температурах. низкотемпературные фракции нефти, дизельных и котельных топлив, а также нефтяных масел характеризуются *температурой застывания*, которая характеризует

возможную потерю текучести нефтепродукта в зоне низких температур. Чем больше содержание парафинов (твердых углеводородов), тем выше температура застывания нефтепродукта. Карбюраторные и реактивные топлива, содержащие ароматические углеводороды, характеризуются *температурой начала кристаллизации*. *Температура кристаллизации* от -60 до $+30$ °C; зависит преимущественно от содержания в нефти парафина (чем его больше, тем температура кристаллизации выше) и *лёгких фракций* (чем их больше, тем эта температура ниже). Температура начала кристаллизации карбюраторных и реактивных топлив не должна превышать -60 °C. По этой причине в зимних сортах бензина нежелательно наличие высокого содержания ароматических углеводородов. При повышенном содержании бензола и некоторых других ароматических углеводородов эти высокоплавкие соединения могут выпадать из топлива в виде кристаллов, что приводит к засорению топливных фильтров и остановке двигателя. Следует отметить, что потеря текучести может быть связана и с увеличением вязкости продукта с понижением температуры. Например, кинематическая вязкость остаточного авиамасла при 50 °C равна 2 см, при 0 °C – 130 см, а при -25 °C она повышается до 3500 см. При такой высокой степени вязкости масло теряет подвижность и его невозможно прокачивать.

Карбюраторные, реактивные и дизельные топлива характеризуются *температурой помутнения*. Температура помутнения указывает на склонность топлива поглощать при низких температурах влагу из воздуха (это особенно опасно для авиационных топлив, поскольку образующиеся кристаллики льда могут засорять топливоподающую аппаратуру, что может привести к трагедии).

Электрические (диэлектрические) свойства нефти. Безводная нефть и нефтепродукты являются диэлектриками (диэлектрическая проницаемость нефти ~ 2 ; для сравнения у стекла она $\sim 7-8$). У безводных чистых нефтепродуктов электропроводность совершенно ничтожна, что имеет важное практическое значение и применение. Так, твердые парафины применяются в электро-

технической промышленности в качестве изоляторов, а специальные нефтяные масла (конденсаторное, трансформаторное) – для заливки трансформаторов, конденсаторов и другой аппаратуры, например, для наполнения кабелей высокого давления (изоляционное масло С-220).

Высокие диэлектрические свойства нефтепродуктов способствуют накоплению на их поверхности зарядов статического электричества. Их разряд может вызвать искру, а, следовательно, и загорание нефтепродукта. Надежным методом борьбы с накоплением статического электричества является заземление всех металлических частей аппаратуры, насосов, трубопроводов и т.п.

Оптические свойства нефти. Оптическим характеристикам нефти относятся *цвет, флуоресцентную и оптическую активность.*

Углеводороды нефти *бесцветны*. Тот или иной цвет нефти придают содержащиеся в них смолы и асфальтены, а также некоторые сернистые соединения. Чем тяжелее нефть, тем больше содержится в ней смолисто-асфальтеновых веществ, и тем она темнее.

Флуоресценцией называется свечение в отраженном свете. Причины флуоресценции нефти точно не известны. Не исключено, что это связано с наличием в нефти полядерных ароматических углеводородов или примесей, так как, например, глубокая очистка нефти ликвидирует флуоресценцию.

Под *оптической активностью* нефтепродуктов, как и других органических соединений, понимают их способность вращать плоскость поляризации света. Большинство нефтей вращают плоскость поляризации вправо, т.е. содержат в своем составе правовращающие изомеры. Практического значения это свойство нефти не имеет.

Для количественной характеристики оптических свойств нефти и нефтепродуктов нередко используют *показатель преломления (n_D^{20})*, *удельную рефракцию (r)*, *рефрактометрическую разность (R_d)*, *удельную дисперсию (d)*.

Удельная рефракция (r) определяется формулой Л. Лоренца и Г. Лоренца:

$$r = (n_D^2 - 1) / (n_D^2 + 2) \rho$$

или формулой Гладсона-Дейля:

$$r = (n_D - 1) / \rho$$

(в обеих формулах значения показателя преломления и плотности берутся для одной и той же температуры).

Рефрактометрическая разность (интерцепт рефракции) R_i также связан с плотностью и показателем преломления:

$$R_i = n_D^{20} - r_{4/2}^{20}.$$

Эта константа имеет постоянное значение для отдельных классов углеводородов, например, алканы – 1.0461; моноциклические углеводороды – 1.0400; полициклические – 1.0285; ароматические – 1.0627 и т.п.

Удельная дисперсия (d) характеризует отношение разности показателей преломления для двух различных частей спектра к плотности:

$$d = (n_F - n_C) \cdot 10^4 / \rho,$$

где n_F и n_C – показатели преломления для голубой и красной линий водорода соответственно ($\lambda = 4861$ нм и 6563 нм).

Удельная теплота сгорания (низшая) 43,7-46,2 МДж/кг (для сравнения, теплоты сгорания таких альтернативных топлив, как водород составляет 103 МДж/кг, этиловый спирт – 26 МДж/кг); диэлектрическая проницаемость 2,0-2,5; электрическая проводимость (удельная) от $2 \cdot 10^{-10}$ до $0,3 \cdot 10^{-18}$ Ом⁻¹·см⁻¹.

Растворимость и растворяющая способность нефти. Нефть и жидкие углеводороды хорошо растворяют йод, серу, сернистые соединения, различные смолы, растительные и животные жиры. Это свойство нефтепродуктов широко используется в

технике. Не случайно на основе нефтепродуктов производят большое число высококачественных растворителей для лакокрасочной, резиновой и других отраслей промышленности. Нефть также хорошо растворяет газы (воздух, оксид и диоксид углерода, сероводород, газообразные алканы и т.п.). По способности нефти растворяться в органических жидкостях, в том числе в сероуглероде, хлороформе, спиртобензольной смеси ее, как и другие петролиты (вещества, извлекаемые этими растворителями из торфа, ископаемых углей), принято относить к группе битумов. В воде ни нефть, ни углеводороды практически не растворимы. Из углеводородов худшая растворимость в воде у алканов, в несколько большей степени растворимы в воде ароматические углеводороды.

Следует помнить, что любая система *растворитель – растворяемое вещество* характеризуется *критической температурой растворения (КТР)*, при которой и выше которой наступает полное растворение. Причем, если в смеси находятся вещества, растворяющиеся в данном растворителе при разных температурах, то появляется возможность их количественного разделения.

С химической точки зрения нефть представляет собой сложную смесь органических соединений, основу которой составляют углеводороды различного строения. В каждой нефти имеется растворенный газ, который выделяется, когда она выходит на земную поверхность. Состав и строение нефти различных месторождений нередко сильно отличаются друг от друга.

При рассмотрении химических свойств нефти различают три вида ее составов: *элементный, групповой химический и фракционный*.

Элементный состав нефти. Элементным составом нефти называют содержание в ней отдельных химических элементов, выраженное в процентах по массе. Анализ нефтей различных месторождений показал, что их элементный состав меняется мало. Основные элементы, входящие в состав нефти и в продукты ее переработки, это углерод и водород. Нефть представляет собой смесь около 1000 индивидуальных веществ, содержащих

83-87% углерода, 12-14% водорода, 0,5-6,0% серы, 0,02-1,7% азота, 0,005-3,6% кислорода и незначительную примесь минеральных соединений; зольность нефти не превышает 0,1%. Из этих веществ большую часть составляют жидкие углеводороды (> 500 веществ или обычно 80-90% по массе) и гетероатомные органические соединения (4-5%), преимущественно сернистые (около 250 веществ), азотистые (> 30 веществ) и кислородные (около 85 веществ), а также металлоорганические соединения (в основном ванадиевые и никелевые); остальные компоненты – растворённые углеводородные газы (C₁-C₄, от десятых долей до 4%), вода (от следов до 10%), минеральные соли (главным образом хлориды, 0,1-4000 мг/л и более), растворы солей органических кислот и др., механические примеси. Всего в нефти обнаружено более 50 элементов периодической таблицы.

Групповой химический состав нефти и продуктов ее переработки. Групповым химическим составом нефти называют содержание в ней углеводородов определенных химических групп, различные по своему составу, строению и свойствам, которые могут находиться в газообразном, жидком и твердом состоянии. В зависимости от строения молекул они подразделяются на три класса – *парафиновые, нафтеновые и ароматические*. Но значительную часть нефти составляют углеводороды смешанного строения, содержащие структурные элементы всех трех упомянутых классов: 1) метаново-нафтеновые; 2) нафтеново-метановые; 3) ароматическо-нафтеновые; 4) нафтеново-ароматические; 5) ароматическо-метановые; 6) метаново-ароматические; 7) метаново-ароматические-нафтеновые. Первым ставится название углеводорода, которого в составе нефти больше. Строение молекул определяет их химические и физические свойства.

В основном в нефти углеводородный состав представлен парафиновыми (обычно 30-35, реже 40-50% по объёму) и нафтеновыми углеводородами (25-75%). В меньшей степени – соединения ароматического ряда (10-20, реже 35%) и смешанного или гибридного строения.

Наряду с углеводородами в состав нефти входят гетероатомные компоненты:

1. Серосодержащие – H_2S , меркаптаны, моно- и дисульфиды, тиофены и тиофаны, а также полициклические и т.п. (70-90% концентрируется в остаточных продуктах – мазуте и гудроне);

2. Азотсодержащие – преимущественно гомологи пиридина, хинолина, индола, карбазола, пиррола, а также порфирины (большой частью концентрируются в тяжёлых фракциях и остатках);

3. Кислородсодержащие – нафтеновые кислоты, фенолы, смолисто-асфальтеновые и др. вещества (сосредоточены обычно в высококипящих фракциях).

4. Наряду с упомянутыми компонентами в нефти присутствуют V (10^{-5} – 10^{-2} %), Ni , (10^{-4} – 10^{-3} %), Cl (от следов до $2 \cdot 10^{-2}$ %) и т.д.

Парафиновые углеводороды, или как их еще называют, *метановые УВ* (алканы). Метан, этан, пропан и бутан – газообразные вещества, с пентана C_5H_{12} до гептадекана $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ – жидкости (имеют запах бензина), свыше $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ – твердые тела (без запаха). Таким образом, в зависимости от количества атомов углерода в молекуле парафиновые углеводороды могут принимать одно из трех агрегатных состояний и могут быть представлены газами, жидкостями и твердыми кристаллическими веществами. Они по-разному влияют на свойства нефти: газы понижают вязкость и повышают упругость паров; жидкие парафины хорошо растворяются в нефти только при повышенных температурах, образуя гомогенный раствор; твердые парафины также хорошо растворяются в нефти, образуя истинные молекулярные растворы. Парафиновые УВ (за исключением церезинов) легко кристаллизуются в виде пластинок и пластинчатых лент. Количество алканов в нефтях зависит от месторождения нефти и составляет 25-30%. В нефтях некоторых месторождений, с учетом растворенных в них газов, содержание алканов достигает 50-70%. В различных фракциях одной и той же нефти содержание алканов обычно неодинаково и уменьшается по мере увеличения мо-

лекулярной массы фракции и температуры конца ее кипения. Например, во фракции нефти, выкипающей до 300 °С, содержание алканов достигает 88%. В остаточных фракциях их содержание снижается до 5-10%. Изомерная структура алканов существенно влияет на их физические и химические свойства. Температура кипения жидких и температура плавления твердых изоалканов, как правило, ниже, чем у нормальных алканов. Нормальные алканы при низких и умеренных температурах обычно очень инертны, в том числе и по отношению к кислороду. Это способствует, например, высокой химической стабильности бензинов, содержащих нормальные алканы. Изоалканы при умеренных температурах обладают меньшей стабильностью.

С повышением температуры стабильность нормальных и изоалканов постепенно понижается, причем понижение стабильности у нормальных алканов происходит сначала примерно таким же темпом, как и у изоалканов, но при температуре 250-300 °С скорость взаимодействия с окислителем у нормальных алканов резко увеличивается и становится значительно выше, чем у изоалканов с той же молекулярной массой. Этот факт объясняет более высокую детонационную стойкость изоалканов по сравнению с нормальными алканами.

Нафтеновые УВ (цикланы или циклоалканы) имеют циклическое строение, состоят из нескольких групп $-\text{CH}_2-$, соединенных между собой в кольчатую систему. В нефти содержатся преимущественно нафтены, состоящие из пяти или шести групп CH_2 . Все связи углерода и водорода здесь насыщены, поэтому нафтеновые нефти обладают устойчивыми свойствами, по окислительной стабильности цикланы при нормальных температурах практически так же стабильны, как и нормальные алканы, а при высоких температурах (400 °С и выше) приближаются по стойкости к изоалканам, т. е. обладают большей химической стабильностью, чем нормальные алканы. По сравнению с парафинами, нафтены имеют более высокую плотность и меньшую упругость паров и имеют лучшую растворяющую способность. Содержание цикланов в различных нефтях составляет от 25 до

75%, а в отдельных фракциях некоторых нефтей – до 80%. Цикланы содержатся во всех фракциях нефти, и по мере увеличения молекулярной массы и температуры конца кипения фракции количество их в ней возрастает.

Ароматические УВ (арены) наиболее бедны водородом. Простейшим представителем данного класса углеводородов является бензол C_6H_6 , состоящий из шести групп СН. Для ароматических УВ характерны большая растворимость, более высокая плотность и температура кипения. Общее содержание аренов в нефтях относительно невелико. В бензиновых фракциях их содержание обычно не превышает 5-25% и зависит от месторождения нефти. В более тяжелых фракциях содержание аренов может достигать 35%.

Гетероатомные соединения: асфальто-смолистая часть, зольная часть.

Асфальто-смолистая часть не относится к определенному классу органических соединений, может составлять 1-40%. В состав входит смесь высокомолекулярных соединений гибридной структуры, содержащие азот, серу, кислород, ванадий, никель, железо и т.д.

Смолы представляют собой твердые аморфные вещества или вязкие жидкости от темно-коричневого до бурого цвета, молярная масса 600-1000 г/моль. Смолы – вещества нестабильные. Они легко окисляются кислородом воздуха даже при нормальной температуре, уплотняясь до асфальтенов. Без доступа воздуха превращение в асфальтены происходит при 260-300 °С. При первичной перегонке температура в кубе часто превышает 300 °С, и часть смол переходит в асфальтены или промежуточные продукты, отличающиеся по составу и структуре молекул от исходных смол. Смолы легко сульфатируются, переходя в раствор серной кислоты; на этом основан сернокислотный метод очистки топлив и масел.

Асфальтены представляют собой черное твердое вещество по составу сходное со смолами, но с молярной массой 2000-4000 г/моль.

Зольная часть – минеральные соединения железа, никеля, ванадия, иногда соли натрия, остающиеся после сжигания нефти. никель в основном концентрируется в смолах в виде порфириновых комплексов, а ванадий образует комплексы с ароматическими соединениями, входящими в состав смолистоасфальтовой части нефти. *Порфиринами* называют особые азотистые соединения органического происхождения, и их образование связывают с гемоглобином животных и хлорофиллом растений. Порфирины разрушаются при температуре 200-250 °С.

Сера и ее соединения являются постоянными составляющими частями сырой нефти. По химической природе – это соединения сульфидов, гомологов тиофана и тиофена. Кроме указанных соединений в нефти встречаются сероводород, меркаптаны и дисульфиды. Меркаптаны или тиоспирты – легколетучие жидкости с чрезвычайно отвратительным запахом; сульфиды или тиоэфиры – нейтральные вещества, нерастворяющиеся в воде, но растворяющиеся в нефтепродуктах; дисульфиды или полисульфиды – тяжелые жидкости с неприятным запахом, легко растворяющиеся в нефтепродуктах, и очень мало в воде; тиофен – жидкость, не растворяющаяся в воде.

Свойства нефти определяют направление ее переработки и влияют на продукты, получаемые из нефти, поэтому существуют различные виды классификации, которые отражают химическую природу нефти и определяют возможные направления ее переработки.

В технологической классификации нефти подразделяют на классы – по содержанию серы; типы – по выходу фракций при определенных температурах; группы – по потенциальному содержанию базовых масел; виды – по содержанию твердых алканов (парафинов).

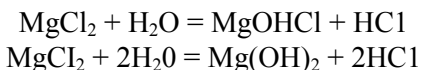
8

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

При выходе из нефтяного пласта нефть, представляющая собой смесь углеводородов широкого физико-химического состава, содержит взвешенные частицы горных пород, воду, растворенные в ней газы и соли, которые вызывают коррозию оборудования и серьезные затруднения при транспортировании и переработке. Именно поэтому перед транспортированием сырая нефть подготавливается удалением: 1) воды; 2) солей и твердых углеводородов; 3) механических примесей; 4) газа и наиболее летучих компонентов нефти для предотвращения их потерь и образования газовых мешков на возвышенных участках трассы.

При добыче и переработке нефть дважды смешивается с водой: при выходе с большой скоростью из скважины вместе с сопутствующей ей пластовой водой и в процессе ее обессоливания во время промывки пресной водой для удаления хлористых солей. В нефти и нефтепродуктах вода может содержаться в виде простой взвеси, тогда она легко отстаивается при хранении, либо в виде стойкой эмульсии, тогда прибегают к особым приемам обезвоживания нефти. Образование устойчивых нефтяных эмульсий приводит к большим финансовым потерям. При небольшом содержании пластовой воды в нефти удорожается транспортировка ее по трубопроводам, потому что увеличивается вязкость нефти, образующей с водой эмульсию. После отделения воды от нефти в отстойниках и резервуарах часть нефти сбрасывается вместе с водой в виде эмульсии и загрязняет сточ-

ные воды. Часть эмульсии улавливается ловушками, собирается и накапливается в земляных амбарах и нефтяных прудах, где из эмульсии испаряются легкие фракции и она загрязняется механическими примесями. Такие нефти получили название *амбарные нефти*. Они высокообводненные и смолистые, с большим содержанием механических примесей, трудно обезвоживаются. Содержание воды в нефти является самой весомой поправкой при вычислении массы нетто нефти по массе брутто. Этот показатель качества, наряду с механическими примесями и хлористыми солями, входит в уравнение для определения массы балласта. Присутствуя в нефти, особенно с растворенными в ней хлористыми солями, вода осложняет ее переработку, вызывая коррозию аппаратуры. Имеющаяся в карбюраторном и дизельном топливе, вода снижает их теплотворную способность, засоряет и вызывает закупорку распыляющих форсунок. При уменьшении температуры кристаллики льда засоряют фильтры, что может служить причиной аварий при эксплуатации авиационных двигателей. Перегонка нефти, содержащей соли, становится невозможной из-за интенсивной коррозии аппаратуры, а также из-за отложения солей в трубах печей и теплообменниках. Наличие значительного количества минеральных солей в мазутах, которые представляют собой остаток при перегонке нефти и используются в качестве котельного топлива, приводит к отложению солей в топках, на наружных стенках нагревательных труб. Это приводит к снижению теплоотдачи и, следовательно, к снижению коэффициента полезного действия печи. В результате могут прогореть печные трубы и возникнуть пожар, непрерывно повышаться давление на сырьевых печных насосах вследствие уменьшения диаметра печных труб и, наконец, полностью прекратится подача сырья в печь. Основным коррозирующим фактором является присутствие хлоридов в нефти. При подогреве нефти до 120 °С и выше в присутствии даже следов воды происходит интенсивный гидролиз хлоридов с выделением сильно коррозирующего агента – хлористого водорода HCl . Гидролиз хлоридов идет согласно следующим уравнениям:



С повышением температуры скорость гидролиза хлоридов значительно увеличивается. Из содержащихся в нефти хлоридов наиболее легко гидролизуется хлористый магний, за ним следует хлористый кальций и труднее всех гидролизуется хлористый натрий.

Таким образом, вода оказывает негативное влияние как на процесс переработки нефти, так и на эксплуатационные свойства нефтепродуктов, так как усиливает их склонность к окислению, ускоряет процесс коррозии соприкасающихся металлических деталей. Исходя из этого, количество воды должно строго нормироваться.

При перегонке сернистой нефти сероводород реагирует с железом и образует нерастворимый в воде сульфид железа, который в виде тонкой пленки покрывает стенки аппаратов и, таким образом, защищает аппаратуру от дальнейшего воздействия коррозии. Но выделившийся хлористый водород разлагает эту защитную пленку, при этом выделяются новые порции сероводорода и образуется нерастворимое в воде хлористое железо. В результате обнажается поверхность металла и протекает интенсивная сопряженная коррозия сероводородом и хлористым водородом. Соединения серы в нефти, как правило, являются вредной примесью. Они токсичны, имеют неприятный запах, способствуют отложению смол, в соединениях с водой вызывают интенсивную коррозию металла. Особенно в этом отношении опасны сероводород и меркаптаны. Они обладают высокой коррозионной способностью, разрушают цветные металлы и железо, поэтому их присутствие в товарной нефти недопустимо.

Способность молекул жидкости выходить через свободную поверхность наружу, образуя пар, называют *испаряемостью*. Над поверхностью каждой жидкости вследствие испарения находится пар, давление которого может возрастать до определенного предела, зависящего от температуры и называемого давле-

нием насыщенного пара. При этом давление пара и жидкости будет одинаковым, пар и жидкость оказываются в равновесии и пар становится насыщенным. При этом число молекул, переходящих из жидкости в пар, равно числу молекул, совершающий обратный переход. Давление насыщенных паров с повышением температуры растет. Образование насыщенных паров приводит к тому, что давление на свободной поверхности не может быть ниже давления насыщенных паров. Для нефти и нефтепродуктов и других сложных многокомпонентных систем давление насыщенного пара при данной температуре является сложной функцией состава и зависит от соотношения объемов пространств, в которых находится пар и жидкость. Давление насыщенных паров характеризует интенсивность испарения, пусковые качества моторных топлив и склонность их к образованию паровых пробок. При транспортировании нефти, содержащей парафин, по трубопроводам на их стенках, а также на деталях оборудования часто откладывается парафин. Это объясняется как тем, что температура стенок трубопровода может быть ниже, чем у перекачиваемой жидкости, так и тем, что *частицы парафина*, выделившиеся из нефти вследствие высокой концентрации или колебания температуры на различных участках трубопровода, прилипают к его стенкам. Это приводит к уменьшению эффективного сечения труб и оборудования, что в свою очередь требует повышения давления в насосах для поддержания необходимого расхода (объема протекающей жидкости) и может привести к снижению производительности всей системы. Таким образом, знание содержания в нефти и нефтепродуктах количества парафина и температуры его массовой кристаллизации позволяет определить технологический режим эксплуатации магистральных трубопроводов. Существуют *два метода определения парафина*. Первый метод заключается в предварительном удалении из нефти асфальто-смолистых веществ, их экстракции и адсорбции и последующим выделением смесью ацетона и толуола при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ из них парафина. При втором методе происходит предварительное удаление асфальто-смолистых веществ ва-

куумной перегонкой с отбором фракций 250-550 °С и выделение парафина растворителями (смесь спирта и эфира) при температуре минус 20 °С.

Присутствие механических примесей объясняется условиями залегания нефти и способами ее добычи. Механические примеси нефти состоят из взвешенных в ней высокодисперсных частиц песка, глины и других твердых пород, которые, адсорбируясь на поверхности глобул воды, способствуют стабилизации нефтяной эмульсии. При перегонке нефти примеси могут частично оседать на стенках труб, аппаратуры и трубчатых печей, что приводит к ускорению процесса износа аппаратуры. В отстойниках, резервуарах и трубах при подогреве нефти часть высокодисперсных механических примесей коагулирует, выпадает на дно и отлагается на стенках, образуя слой грязи и твердого осадка. При этом уменьшается производительность аппаратов, а при отложении осадка на стенках труб уменьшается их теплопроводность. Массовая доля механических примесей в нефти может быть не более 0.05%, их наличие до 0.005% включительно оценивается как их отсутствие.

Таким образом, переработка сырой нефти может осуществляться только после обязательного ее обессоливания и обезвоживания.

Обессоливание нефти осуществляют под воздействием переменного электрического поля и температуры, при этом капли воды в нефти и растворенные в ней неорганические соединения укрупняются и отделяются.

Концентрация хлористых солей в нефти должна составлять 100, 300 или 900 мг/дм³, в зависимости от степени ее подготовки.

Фракционная перегонка сырой нефти. Основным способом первичной обработки нефти (дистилляция) является фракционная перегонка сырой нефти (первичная перегонка нефти). *Фракцией* называется группа углеводородов, выкипающая в определенном интервале температур. Бензиновая фракция 40-195 °С (C₅-C₁₀); лигроиновая 120-235 °С (C₈-C₁₄); керосиновая 200-300 °С (C₁₂-C₁₈); газойль 280-360 °С (C₁₄-C₂₀). Фракции,

выкипающие до 330-360 °С, выделяются на установках под атмосферным давлением. Такие установки носят название *атмосферных*. Отгонять из нефти фракции, выкипающие при более высокой температуре, при атмосферном давлении нельзя, так как в этих условиях разложение углеводородов начинается раньше, чем их выкипание. В таблице 6 приведены интервалы температуры (°С), в которых выкипают общепринятые технологические фракции нефти (табл. 7).

Выделяющийся газ состоит в основном из метана (хотя в нем содержатся и заметные количества этана, пропана и бутана). Метан относится к трудно сжижаемым газам, остальные газообразные парафины конденсируются при охлаждении водой под давлением. Бензин и керосин применяют в качестве топлива в автомобильных и реактивных двигателях соответственно. Топливные масла – для обогрева различных объектов.

После отгона фракций, выкипающих до 360 °С, остается вязкая темная жидкость, называемая *мазут*ом. Температура перегонки мазутных фракций выше, чем температура их термического разложения, т. е. разрыва молекул на части под действием температуры. Для более глубокого фракционирования, т.е. выделения масляных фракций, давление в установках понижают до 7-8 кПа.

Таблица 7

Фракционный состав нефти

Фракции	Интервал температур кипения, °С	Содержание в нефти, %
Газ	до 20	
Бензин	35-205	10-15
Топливо для реактивных двигателей	120-315	15-20
Дизельное топливо	180-260	15-20
Газойль	230-360	
Мазут	< 350	50

При этом понижается температура кипения углеводородов, что позволяет продолжить перегонку и получить уже не толь-

ко топливные, но и масляные фракции. Объединенные в единый комплекс атмосферная и вакуумная установки носят название *атмосферно-вакуумной установки* (рис. 38).

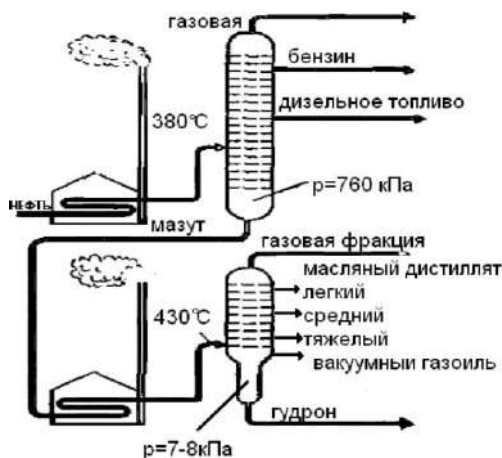


Рис. 38. Комплексная атмосферно-вакуумная установка переработки нефти

Как видно из рисунка 38, для перегонки нефть нагревают в трубчатых печах. Это большое сооружение, нагревающее до 1000 т сырья в 1 час при тепловой нагрузке до $4,210^6$ кДж/ч. Из трубчатой печи нагретую до 380 °C нефть и испарившиеся фракции направляют в специальную установку, называемую *ректификационной колонной*, которая представляет собой вертикально установленный прочный металлический цилиндр с наружной теплоизоляцией. Это конструкции, обеспечивающие контакт между восходящими парами и нисходящей жидкостью (*флегмой*). В зависимости от внутреннего устройства колонны делятся на насадочные, тарельчатые, роторные. Обычно на нефтеперерабатывающем заводе таких установок от двух до пяти. Первая атмосферная колонна представляет собой сооружение диаметром 7 м в нижней и 5 м в верхней части. Высота колонны –

51 м. По существу, это два цилиндра, поставленные один на другой. Внутри колонны поперек цилиндра расположены перегородки с отверстиями, прикрытыми колпачками (колпачковые тарелки). Ректификационных тарелок 30–40 штук. Часть колонны, лежащая на уровне ввода нагретого в трубчатой печи продукта, является испарительной (эвапорационной) зоной и называется *кубом*. Температура в ректификационной колонне снижается от куба к самой последней, верхней тарелке. Если в кубе она 380 °С, то на верхней тарелке она должна быть не выше 35–40 °С, чтобы сконденсировать и не потерять все углеводороды C_5 . Верхом колонны уходят несконденсировавшиеся углеводородные газы C_1 – C_4 . Устанавливаются отводы на разной высоте, чтобы получать фракции перегонки нефти, каждая из которых кипит в заданных температурных пределах. Чем более узкие фракции необходимо получить, тем выше должны быть колонны, тем больше в них должно быть тарелок. Продукты, получаемые как при первичной, так и при вторичной переработке нефти, относят к *светлым*, если они выкипают до 350 °С, и к *темным*, если пределы выкипания 350 °С и выше. Остатком является асфальт, служащий для покрытия мостовых и как изоляционный, влагозащитный материал. Точно такое же применение находит природный асфальт, добываемый на острове Тринидад.

Вторичная переработка нефти. Фракции (дистилляты) первичной перегонки нефти (бензин авиационный или автомобильный, лигроин, реактивное и газотурбинное топливо, керосин, дизельное топливо и мазут) являются сырьем для вторичной перегонки нефти, включающей в себя методы термической деструкции и синтеза (термический крекинг, каталитический крекинг, гидрокрекинг, каталитический риформинг, гидроформинг, платформинг, синтез высокооктановых компонентов топлив, пиролиз, коксование).

Основными способами переработки высококипящих фракций нефтепродуктов, полученных при перегонке парафинистой и нафтовой нефти, являются *крекинг и ароматизация*.

Крекинг заключается в том, что высшие алканы нагреваются до высоких температур без доступа кислорода. При этом происходит их расщепление на низшие алканы и алкены. При обычной перегонке нефти удаётся получить не больше 15-20% бензина. Крекинг позволяет повысить количество этого топлива в несколько раз.

Различают два вида крекинга – *термический и каталитический*. *Термический крекинг* – это процесс распада углеводородов тяжелых фракций нефти под действием высоких температур. Различают три разновидности термического крекинга: 1) под высоким давлением для получения бензина; 2) под низким давлением (коксование) с получением фракции для последующей переработки и нефтяного кокса; 3) высокотемпературный под низким давлением (пиролиз) для получения газа с высоким содержанием олефинов и аренов. Процесс термического крекинга вакуумного газойля, мазута или гудрона получил название висбрекинг. Крекинг мазута и гудрона при 400-500 °С дает примерно 15% бензина, керосина, солярового масла и газойля при 500-600 °С – до 50% бензина. При термическом крекинге образуется довольно много непредельных соединений, плохо выдерживающих хранение. Поэтому крекинг-бензины часто подвергают дополнительной химической обработке – процессам гидрирования. *Механизм распада алканов носит радикальный характер и он основан на различной энергии связей С-С и С-Н (соответственно, 335 и 394 кДж/моль)*. Так как энергия связи С-С меньше, чем С-Н, то деструкция нормальных алканов, как правило, происходит вследствие разрыва связи С-С, место разрыва которой зависит в основном от давления и температуры. Чем выше температура и меньше давление, тем ближе к концу молекулы происходит ее разрыв. Таким образом, можно управлять процессом деструкции. При температуре около 450 °С деструкция алканов происходит посередине цепи. Например, октадекан $C_{18}H_{38}$, имеющий температуру кипения 317,5 °С, распадается на нонан C_9H_{20} с температурой кипения 150,8 °С и на алкен C_9H_{18} (нонилен) с температурой кипения 146,9 °С:



Цикланы в условиях крекинга теряют боковые цепи, которые, отделившись от кольца, расщепляются так же, как алканы; одновременно происходит дегидрирование цикланов. Процесс осуществляют при 470-540 °С под давлением 2-7 МПа. Для получения автомобильного бензина в качестве сырья используют газойлевые фракции, для получения котельного топлива – гудрон.

Крекинг-бензин характеризуется низкой химической стабильностью вследствие высокого содержания в нем алкенов и алкадиенов. В настоящее время термический крекинг из-за низкого качества получаемых продуктов (бензинов), не удовлетворяющих требованиям современных двигателей, почти полностью вытеснен другими, более современными методами вторичной переработки нефти. Установки термического крекинга переоборудуют в установки каталитического крекинга и других современных процессов. Развитие каталитических методов переработки нефти важно для Казахстана, так как нефти его месторождений относятся к тяжелым, сернистым и высокосернистым и содержат значительно меньше светлых фракций по сравнению с малосернистыми нефтями.

Каталитический крекинг – это процесс распада углеводородов тяжелых фракций нефти под действием высоких температур с одновременным применением катализаторов, в присутствии которых процессы деструкции идут в направлении образования изомерных, наиболее ценных для бензинов углеводородов, дающих высокооктановый бензин. Процесс термического крекинга имеет ионный механизм и протекает при давлении 0,06-0,14 МПа и температуре 450-500 °С. В качестве катализатора используют природные алюмосиликаты или синтетические цеолитсодержащие катализаторы. Периодическое удаление с поверхности катализатора смолистых отложений и кокса, образующихся от соприкосновения с углеводородами сырья и получаемых продуктов, проводится в специальных регенераторах. Смолистые

отложения выжигают при температуре 550-680 °С пропуская через катализатор воздуха. *Характерные особенности каталитического крекинга:* избирательная активность к различным типам углеводородов, высокая скорость протекания реакций (значительно большая, чем при термическом крекинге), активное протекание процессов изомеризации.

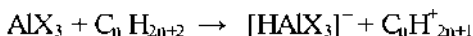
В результате каталитического крекинга получают продукты, в которых содержание изоалканов и ароматических углеводородов достигает 55%, цикланов 20-25%; алкены и алкадиены, характерные для продуктов термического крекинга и являющиеся основной причиной их низкого качества, составляют всего 5-9%. Общий выход бензиновых фракций достигает 50% и более. Целевым продуктом каталитического крекинга является бензин высокой детонационной стойкости (октановое число от 87 до 91 по исследовательскому методу).

Недостатки процесса:

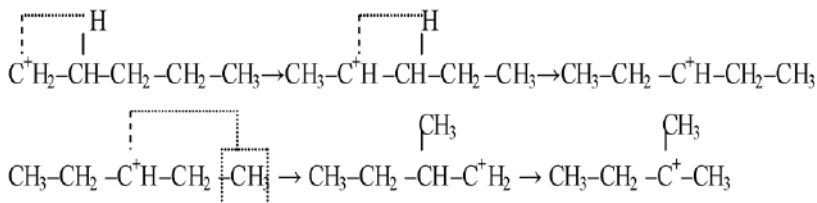
- 1) постоянное загрязнение катализатора смолистыми отложениями, требующее постоянной регенерации катализатора;
- 2) образование алкенов, понижающих химическую стабильность продуктов.

Механизм процесса

При отрыве от молекулы парафинового углеводорода гидрид-иона на катализаторе образуется соответствующий карбокатион:

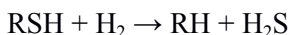
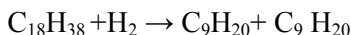


Реакции изомеризации первичных ионов во вторичные, а затем в третичные происходит очень быстро по схеме:



Так как наиболее легко идет изомеризация с образованием третичных карбкатионов, то в продуктах *n*-парафинов с числом атомов углерода 4 и более преобладают изоструктуры. Образовавшийся карбкатион отрывает гидрид-ион от следующей молекулы алкана.

Гидрокрекинг – каталитический процесс деструктивной переработки тяжелых фракций нефти (350-500 °С) и остаточных фракций (мазут, гудрон) под давлением водорода и при высокой температуре, при котором происходит расщепление компонентов сырья с одновременным гидрированием образовавшихся осколков, гидрокрекинг сочетает в себе каталитический крекинг, гидрирование и гидроочистку (в первую очередь, гидроочистка продуктов от серы и азота).



Сырьем гидрокрекинга обычно служат тяжелые нефтяные фракции и остаточные фракции – мазут, гудрон.

В качестве катализаторов для гидрирования используют платину, никель, кобальт, а также сульфиды вольфрама и молибдена. В качестве катализатора для крекинга и изомеризации применяют синтетические алюмосиликаты. Загрязнения катализатора не происходит, т. к. вследствие присутствия избыточного количества водорода полимеризация с образованием смол не происходит. Гидрокрекинг осуществляют при температуре 300-425 °С и давлении 7-20 МПа. Массу исходного сырья вместе с катализатором пропускают через реактор, в который под давлением подается водород. В результате первой стадии процесса при температуре 420 °С, катализатор Al-Co-Mo, получается обычно широкая фракция с концом кипения 300-350 °С. Этот продукт подвергается дальнейшей обработке, при которой температуру снижают до 320-425 °С, давление водорода поддерживают на уровне 15 МПа, катализатор Ni или Pt. Изменяя режим

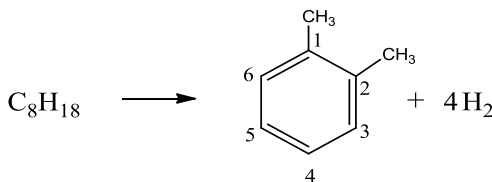
гидрокрекинга (давление, температуру и объемную скорость подачи реагентов), можно получать необходимые фракционный и групповой химические составы целевого продукта (бензина, реактивного или дизельного топлива). Остаточные продукты переработки можно вводить в процесс повторно. Например, при гидрокрекинге гайзоля (350-500 °С) получают 51% бензина с октановым числом 82, 10% – газовая фракция C₃-C₄, 25% – дизельная фракция, 8% – газойль.

Преимущества по сравнению с другими процессами переработки:

- 1) гибкость процесса, т.е. получение из одного сырья разных целевых продуктов;
- 2) большой выход светлых продуктов;
- 3) высокое качество продуктов.

Каталитический риформинг в нефтеперерабатывающей промышленности используется для повышения октанового числа бензиновых фракций и для получения аренов. Если в качестве катализатора используют платину, то риформинг называют *платформингом*. Сырьем для риформинга являются бензиновые фракции (85-180 °С) первичной перегонки нефти. Каталитический риформинг осуществляют при температуре 470-530 °С и давлении 2-4 МПа в среде водородсодержащего газа.

При риформинге алканы подвергаются изомеризации, дегидроциклизации и гидрокрекингу. Механизм окончательно не ясен, считается, что на катализаторе реакция протекает по схеме: алкан → циклоалкан → арен.



Риформинг осуществляется на двухфункциональных катализаторах, сочетающих гидрирование и дегидрирование: платино-

вые (платина нанесена на оксид алюминия) или полиметаллические, где кроме платины содержатся еще рений, иридий, свинец, германий. Бензин каталитического риформинга содержит 50-60% аренов, 30% алканов, 10-15% циклоалканов. Бензин каталитического реформинга из-за высокого содержания аренов, приводит к повышенному нагарообразованию и не может использоваться в качестве топлива в чистом виде.

Бензин каталитического риформинга используется для выделения индивидуальных аренов, используемых в органическом синтезе.

Октановое число – условный важнейший показатель качества, характеризующий детонационную стойкость бензинов по сравнению с эталонной смесью изооктана и н-гептана, зависящий от строения углеводородов в бензине, его фракционного состава, химической и физической стабильности, содержания серы и др.

Другим способом переработки нефтепродуктов, полученных при перегонке парафинистой и нафтеновой нефти, служат процесс ароматизации. Большое значение как топливо и химическое сырье имеют попутные газы и газы крекинга нефти. Попутные газы состоят из пропана и бутанов и выделяются из нефти. Попутные газы и газы крекинга обычно подвергают перегонке, выделяя из них индивидуальные углеводороды. Пропан-бутановая фракция используется в виде сжиженного газа, как топливо и служит ценным химическим сырьем. Пропан и бутан подвергают хлорированию, окислению и др. химическим превращениям, что дает разнообразные химические реактивы и растворители.

9

ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ, ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО ТОПЛИВА

Главной задачей современной химической науки и техники является *развитие нефтехимического синтеза* и полное использование его достижений в народном хозяйстве. Нефтехимическим синтезом получают химические продукты на основе нефти и углеводородных газов синтетическим путём. Развитие нефтехимического синтеза неразрывно связано с термической переработкой нефти и, в первую очередь, с крекингом. Значение крекинг-процесса не ограничивается тем, что на базе этого способа переработки нефти нефтяная промышленность приобрела новый грандиозный источник получения основного целевого продукта – бензина. Одновременно с разрешением этой задачи развитие крекинг-процесса привело к расширению научных исследований в области химической переработки его продуктов, являющихся основным сырьём в производстве важнейших массовых синтетических продуктов: пластмасс, каучуков и волокон, азотных удобрений, поверхностно-активных и моющих веществ, пластификаторов; топлив, смазочных масел и присадок к ним, растворителей, экстрагентов и др. (рис. 39).

Все эти продукты широко применяются в различных отраслях народного хозяйства и в быту, с ними связано развитие многих новых областей техники (космонавтики, атомной энергетики и др.).



Рис. 39. Применение нефти

Углеводороды нефти и газов, являясь доступным, более технологичным и дешёвым сырьём, вытесняют остальные виды сырья (угли, сланцы, растительное, животное сырьё и пр.) почти во всех процессах органического синтеза.

В основе процессов переработки углеводородного сырья в целевые продукты лежат многочисленные реакции органической химии: пиролиз, окисление, алкилирование, дегидрирование и гидрирование, галогенирование, полимеризация, нитрование, сульфирование и др.; важнейшее значение среди них имеют каталитические реакции.

В производстве продуктов нефтехимического синтеза большое место занимает подготовка углеводородного сырья и получение первичных исходных углеводородов: предельных, непредельных (олефиновых, диеновых, ацетиленов), ароматических и нафтеновых.

Основная их часть превращается в функциональные производные с активными группами, содержащими кислород, азот, хлор, фтор, серу и др. элементы. Все многообразие химических превращений, с которыми приходится иметь дело в процессах нефтехимического синтеза органических веществ, можно объединить в несколько групп, каждая из которых характеризуется общими приемами проведения химических реакций: 1) превращения имеющихся в молекуле заместителей; 2) введение новых заместителей;

3) элиминирование заместителей; 4) циклизация; 5) перегруппировки; 6) проведение регио- и энантиоселективных реакций. В пределах каждой группы обычно используют несколько типичных процессов.

Так, при превращениях имеющихся заместителей широко применяют реакции окисления, восстановления и конденсации, для введения новых заместителей – реакции галогенирования, сульфирования, нитрования, нитрозирования, алкилирования и ацилирования.

Из реакций элиминирования, обычно используемых для образования ненасыщенных связей, наиболее часто применяют

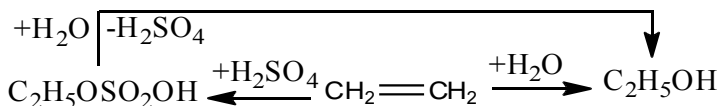
реакции удаления галогенов, галогеноводородов (реакции Зайцева), расщепление четвертичных аммониевых оснований (реакция Гофмана). Для построения циклических систем используют реакции конденсации, протекающие обычно с выделением воды, спиртов, галогеноводородов и других соединений или путем раскрытия ненасыщенных связей (реакция Дильса Альдера, синтеза на основе ацетилена и др.). Перегруппировки позволяют получать соединения с определенным расположением заместителей (перегруппировка Кляйзена, пинаколиновая перегруппировка и др.), уменьшать число углеродных атомов в молекуле (перегруппировки Гофмана, Курциуса, Лоссеня, пиролиз солей карбоновых кислот) или наращивать углеродную цепь (перегруппировка Вольфа и реакции Арндта-Эйстерта).

Проведение регио- и энантиоселективных синтезов достигается путем направленного воздействия на определенные реакционные центры подбором соответствующего реагента, условий реакции или изменения механизма реакции.

Отличительные черты промышленности основного органического и нефтехимического синтеза – огромное разнообразие получаемых продуктов, реакций их синтеза и процессов разделения веществ. Крупные масштабы производства определяют широкое распространение непрерывных и автоматизированных технологических процессов. Характерен высокий динамизм отрасли, выражающийся в освоении выпуска все новых продуктов, разработке новых реакций или каталитических систем, только недавно открытых в лабораториях, использовании новых типов аппаратуры и т.д. Все шире применяют современные методы математического моделирования и оптимизации, автоматизированного исследования, проектирования и управления производством.

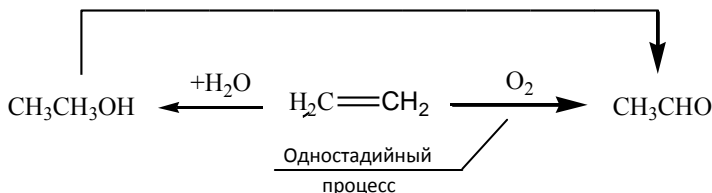
Направления совершенствования технологических процессов органического синтеза включают в себя экономию материальных ресурсов и энергии, охрану окружающей среды и улучшение качества как сырья, так и продуктов. *Экономия материальных ресурсов* является движущей силой развития технологии,

так как затраты на сырье и материалы составляют основную часть себестоимости химической продукции. В этом отношении основополагающую роль играет переход на более доступное или дешевое сырье, что обычно достигается в результате открытия новых химических реакций или каталитических систем и нередко оказывает революционизирующее влияние на развитие технологии. В отношении ископаемого сырья – это перебазирование органического синтеза с каменного угля на нефть и углеводородные газы. Постепенное истощение нефти и газа рано или поздно должно привести к возвращению на твердое топливо, что серьезно скажется на всей структуре производства химической продукции. В отношении пяти главных групп исходных веществ для органического синтеза выявилась тенденция замены сырья – дорогостоящего ацетилен на низшие олефины и даже парафины, а также усиленное развитие синтезов на основе СО и Н₂, которые могут базироваться на угле. В других случаях разрабатываются новые процессы с заменой сырья: спиртов на олефины, фосгена на диоксид углерода, дорогостоящих окислителей (например, пероксид водорода, азотная кислота) на кислород и воздух, различных восстановителей на водород и т.д. По этой же причине имеют преимущества прямые методы синтеза, исключаящие расход дополнительного сырья, например, прямая гидратация олефинов вместо сернокислотной при получении спиртов:



Снижение капитальных вложений и экономия трудовых ресурсов достигается также разработкой процессов, состоящих из *меньшего числа промежуточных стадий*, или даже одностадийных процессов, если это не ухудшает другие показатели производства. Так, при синтезе ацетальдегида из этилена предпочтительным является одностадийное окисление этилена по сравне-

нию с двухстадийным процессом (через промежуточное получение этанола):



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

Следующий по значению путь экономии материальных ресурсов состоит в повышении селективности процессов, протекающих в химическом реакторе. Повышение селективности достигается соответствующим выбором параметров процесса (температуры, давления, времени контакта) и типа реактора, подбором более селективных катализаторов. При этом рост селективности даже на 1% означает для многотоннажного производства очень большую экономию.

Снижение потерь сырья и продуктов через неплотности аппаратуры и трубопроводов, с отходящими газами, сточными водами и отходами производства – это другой путь уменьшения расходных коэффициентов по сырью и повышения выхода целевого продукта. Экономия сырья и снижение себестоимости продукции происходят и при целевом использовании побочных продуктов, что широко применяется в промышленности. Следующий путь экономии материальных ресурсов состоит в снижении капитальных вложений в производство данного продукта, т.е. затрат на сооружение цехов и оборудование. Один из возможных способов заключается в увеличении объема продукции за счет реконструкции имеющегося производства взамен нового строительства. Это же достигается интенсификацией

производства, т.е. повышением удельной производительности оборудования или съема продукции с единицы объема в единицу времени. Интенсификацию можно осуществить путем повышения температуры и давления, организации более интенсивного гидродинамического и теплового режима, выбора активных катализаторов или инициаторов, усовершенствования конструкции аппаратуры и т.д. На основе интенсификации и увеличения размеров аппаратов достигается рост единичной мощности оборудования, что ведет к снижению удельных капитальных вложений. Одновременно с этим устраняются резервные технологические линии, сокращается запасное оборудование. Интенсификация процессов и увеличение единичной мощности оборудования ведут и к снижению затрат рабочей силы на единицу продукции, т.е. к увеличению производительности труда и экономии трудовых ресурсов. Этому же способствуют автоматизация и механизация производственных процессов, введение автоматизированных систем управления химико-технологическими процессами.

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

Вопросы экономии энергии и повышения его КПД становятся все более важными для развития технологии и решаются в разных направлениях. Так, тепло горячих или холодных потоков используют для нагревания или охлаждения, тепло экзотермических реакций или нагретых газов – для выработки пара, давление, получаемое при сжатии, направляют на совершение полезной работы или на частичное разделение веществ. Применяется также комплексный подход к решению проблемы, когда стремятся превратить химическое производство в единую энерготех-

нологическую систему и максимально использовать вторичные энергетические ресурсы производства. Несмотря на рост капитальных вложений, все шире применяют ступенчатое нагревание или охлаждение подходящими теплоносителями, последовательное продуцирование пара высокого, среднего и низкого давления, а также используют этот пар не только для нагревания, но и как рабочее тело для привода турбокомпрессоров или паровых насосов; утилизируют тепло более низких параметров для получения горячей воды, для отопления помещений.

Охрана окружающей среды становится все более важным критерием в оценке производства и во многом определяет развитие технологии. Одна тенденция состоит в ограничении или запрещении выпуска продукции, которая в условиях его применения оказывает вредное влияние на природу или на человека (например, многие токсичные пестициды, бионеразлагаемые ПАВ). Другая тенденция заключается в резком сокращении или исключении вредных выбросов в окружающую среду в результате уже отмеченной выше утилизации побочных и сопутствующих продуктов для полезных целей и общего снижения потерь. Из отходящих газов вначале рекуперировывают унесенные ими летучие вещества, очищают эти вещества от вредных примесей и нередко дожигают в специальных печах. Из сточных вод также рекуперировывают ценные вещества, а затем эти воды очищают от токсичных примесей методами отпаривания, экстракции, адсорбции, окисления, микробиологической очистки. Жидкие или твердые органические отходы сжигают в печах, генерируя водяной пар тех или иных параметров. Применяют и единый подход, исключающий попадание в окружающую среду вредных веществ в количествах, превышающих санитарные нормы, называемый *малоотходной технологией*. С целью сохранения водных ресурсов эту технологию нередко дополняют системой замкнутого водооборота, при которой технологические и сточные воды после соответствующей обработки и очистки возвращают в производство.

Качество сырья и продукции зависит от количества посторонних примесей, которые можно подразделить на две группы: вредные и инертные. К первым относятся вещества, вызывающие коррозию аппаратуры (HCl , SO_2 , H_2S) и дезактивирующие катализатор (органические соединения серы, вода), а также инициаторы, реагирующие с исходным сырьем и образующие побочные вещества или вызывающие нежелательные явления при хранении или применении продукта. К инертным относятся примеси, не оказывающие упомянутых влияний (например, при многих синтезах примесь этана в этилене). Роль этих инертных примесей часто невелика, но может существенно возрасти в циркуляционных системах, когда постепенно накапливаясь, они вызывают снижение скорости реакций, излишние затраты и т.д. Очевидно, что требования к чистоте сырья и продукции в отношении примесей первой и второй групп различны. Вещества очищают от вредных примесей как можно тщательнее, вплоть до их содержания 0,01% (мас.) и менее, в то время как допустимые количества инертных примесей могут быть значительно больше. Общая тенденция состоит в ужесточении требований к чистоте сырья и продукции, однако этому имеются определенные границы, вытекающие из экономических соображений. Действительно, чем выше качество продукта, тем больше затраты на его очистку, которые в каждом конкретном случае надо сопоставлять с экономическими выгодами от применения более чистого сырья и продукции.

Расчет материального баланса реакции. Материальный баланс представляет собой вещественное выражение закона сохранения массы применительно к ХТП: масса веществ, поступивших на технологическую операцию (приход), равна массе веществ, полученных в этой операции (расход), что записывается в виде уравнения баланса. Практический материальный баланс дополнительно учитывает исходное сырье и готовую продукцию, вспомогательные материалы, катализаторы, растворители, все побочные реакции и т.д., так как на основе такого баланса определяются расходные коэффициенты и экономические пока-

затели процесса: затраты на сырьё и материалы, себестоимость продукции и т.д. При составлении баланса учитываются отдельно все потоки, входящие в аппарат и выходящие из него.

Предельные углеводороды занимают важное место по объёму использования в нефтехимическом синтезе. Для производства различных химических продуктов потребляют низшие газообразные углеводороды (метан, этан, пропан, бутан) и жидкие или твёрдые парафины (от C_5 до C_{40}). Низшие парафиновые углеводороды выделяются из природных и попутных газов. Газы нефтяные попутные и получаемые при стабилизации нефти содержат предельные углеводороды C_2 - C_5 в количестве 83-97 объёмных %. Из них выделяют этан-пропановую фракцию, изобутан, бутан, пентан. Природный газ с содержанием 96-97% метана используется в качестве технического метана в основном для производства аммиака, метилового спирта, хлорпроизводных соединений, сероуглерода, синильной кислоты. Жидкие и твёрдые нормальные парафины C_6 - C_{40} получают из продуктов переработки нефти (бензино-керосиновых, дизельных и масляных дистиллятов) кристаллизацией при охлаждении, карбамидной депарафинизацией и с помощью молекулярных сит, а также др. методами. Переработкой парафинового сырья обеспечивается всё возрастающая потребность народного хозяйства в предельных углеводородах (олефинах, диенах, ацетилене). Основным методом производства олефинов (этилена, пропилена, бутиленов) является высокотемпературный пиролиз разнообразного сырья, начиная от этана и газового бензина до тяжёлых нефтяных фракций и сырой нефти. Олефины получают также попутно в процессах нефтепереработки. Каталитическим дегидрированием превращают бутан в бутадиен, а изопентан в изопрен, являющихся основными мономерами для производства синтетических каучуков. Большое промышленное значение имеют процессы конверсии парафиновых углеводородов в синтез-газ (смесь окиси углерода с водородом). Сырьём могут быть газы природные, попутные, нефтепереработки и любые нефтяные фракции. Из синтез-газа получают дешёвый водород, потреб-

ляемый в больших количествах для синтеза аммиака, гидроочистки нефтепродуктов, гидрокрекинга и др. процессов. Аммиак служит исходным продуктом для производства удобрений (аммиачной селитры, мочевины), синильной кислоты и др. Двухступенчатой конверсией метана производят также концентрированную окись углерода, используемую для многих процессов нефтяного синтеза. Синтез-газ широко применяется в оксосинтезе, основанном на реакциях олефинов с окисью углерода и водородом. Из окиси углерода и водорода вырабатывается *метанол* – сырьё, из которого получают формальдегид, важнейший продукт для производства пластмасс, лаков, клеев и прочих материалов. Применяя реакции окисления, галогенирования, нитрования, сульфирования, из парафинов производят разнообразные продукты. Путём прямого жидкофазного окисления воздухом лёгких фракций (пределы выкипания 30-90 °C) бензина прямой перегонки при 150-210 °C в присутствии ацетата кобальта или марганца вырабатывают в больших количествах уксусную кислоту. Многотоннажным процессом является жидкофазное окисление воздухом твёрдых нормальных парафинов в высшие жирные кислоты (C₁₀-C₂₀). В промышленности реализовано производство высших спиртов окислением n-парафинов (C₁₀-C₂₀). Из них вырабатывают поверхностно-активные вещества, моющие вещества типа алкилсульфатов и пр.

В промышленных масштабах вырабатывают галогенопроизводные парафинов. Из метана получают метилхлорид, метиленхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод и др. продукты. Метиленхлорид и четыреххлористый углерод являются хорошими растворителями. Хлороформ используют для синтеза тетрахлорэтилена, хлорфторпроизводных, ценного мономера тетрафторэтилена и прочих. Хлорированием этана производят гексахлорэтан и другие хлорпроизводные. Продукт хлорирования твёрдых парафинов хлорпарафин-40 (около 40% Cl) используется в качестве пластификатора, хлорпарафин-70 (около 70% Cl) – для пропитки бумаги и тканей повышенной огнестойкости. Продукты полного фторирования узких фракций керосина и га-

зойля являются ценными смазочными веществами и гидравлическими жидкостями, обладающими высокой термической и химической стойкостью. Они могут работать продолжительное время при 250-300 °С в очень агрессивных средах. *Фреоны* – хлорфторпроизводные метана и этана – применяются в качестве хладоагентов в холодильных машинах. нитрованием пропана и парафинов, кипящих выше 160-180 °С, азотной кислотой вырабатывают смесь нитропарафинов. Они используются как растворители и промежуточные продукты синтеза нитроспиртов, аминоспиртов, взрывчатых веществ. Сульфохлорированием и сульфоокислением керосиновых фракций C₁₂-C₂₀ и н-парафинов получают поверхностно-активные вещества типа алкилсульфонатов.

Непредельные углеводороды. На основе олефинов, диеновых углеводородов и ацетиленов благодаря их высокой реакционной способности синтезируются многие продукты.

Олефины. Первое место по масштабам промышленного потребления среди олефинов занимает этилен; во всё возрастающих количествах применяют пропилен и бутены. Из высших олефинов основное значение имеют олефины с прямой цепью, получаемые термическим крекингом твёрдого или мягкого парафина при температуре около 550 °С и каталитической олигомеризацией этилена с помощью алюминийорганических катализаторов. Полимеризацией олефинов получают высокомолекулярные продукты – полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. Быстро прогрессирует синтез винилхлорида окислительным хлорированием этилена или смеси этилена с ацетиленом. Винилхлорид широко используется для производства многих полимерных материалов. Из поливинилхлорида изготавливают плёнки и трубы. Большое значение в нефтехимическом синтезе приобрели окись этилена и окись пропилена; из них синтезируют гликоли, поверхностно-активные вещества, этаноламины, значительное количество этилена расходуется на алкилирование бензола для производства стирола, окисление в ацетальдегид и уксусную кислоту, для производства винилацетата и этилового спирта. Хлорированием олефинов производят многие ценные растворители.

тели, инсектициды и др. вещества. Из высших олефинов синтезируют алкилсульфаты, присадки к нефтепродуктам.

Бутадиен-1,3 (дивинил) и 2-метил-бутадиен-1,3 (изопрен) являются основными мономерами в производстве синтетических каучуков. В промышленности бутадиен получается как побочный продукт пиролиза и дегидрированием бутана и бутиленовой фракции продуктов пиролиза нефтяного сырья на этилен. К перспективным методам производства изопрена относится дегидрирование изоамиленов, выделенных из лёгких крекинг-бензинов, и дегидрирование изопентана, содержащегося в попутных газах и получаемого изомеризацией *n*-пентана. Часть бутадиена расходуется на получение хлоропрена, циклододе-катриена-1,5,9 – полупродукта в производстве полиамидных волокон.

Большое количество ацетиленов производится из метана и др. парафиновых углеводородов окислительным пиролизом, электрокрекингом и пиролизом различного нефтяного сырья в водородной плазме. Димеризацией ацетиленов в присутствии одноклористой меди получают винилацетилен, используемый, главным образом, для производства хлоропрена. Из ацетиленов получают также акрилонитрил, винилхлорид, ацетальдегид, но во всех этих случаях ацетилен постепенно вытесняется более дешёвыми этиленом и пропиленом.

Ароматические углеводороды. Бензол, толуол, ксилолы, три- и тетраметилбензолы, нафталин являются ценным сырьём для синтеза многих продуктов. Ароматические углеводороды образуются в процессах каталитического риформинга бензиновых и лигроиновых фракций. В значительных количествах эти соединения получают попутно при пиролизическом производстве этилена. Бензол и нафталин получают также деалкилированием их алкилпроизводных в присутствии водорода. Для производства этим способом бензола используют алкилароматические углеводороды (толуол, ксилолы, высшие алкилпроизводные) и бензины пиролиза. Сырьём для получения нафталина являются тяжёлые фракции риформинга, газойля каталитического крекинга. Алкилированием бензола этиленом получают этил-

бензол, алкилированием пропиленом – изопропилбензол, превращаемые дигидрированием в ценнейшие мономеры для производства каучуков – стирол и метилстирол. Из изопропилбензола при окислении воздухом получают в больших количествах фенол и ацетон. На основе алкилароматических соединений синтезируют пластификаторы, смазочные масла и присадки к ним, поверхностно-активные вещества. Окислением ароматических углеводородов получают терефталевую кислоту, служащую для производства волокон (лавсана), малеиновый и фталевый ангидрид, ценные пластификаторы и компоненты термостойких пластмасс (полиимиды). В меньших масштабах используется хлорирование, нитрование и др. реакции. Из хлорфенолов и хлорнафталинов производят эффективные гербициды, растворители и изоляционные масла для трансформаторов. Бензилхлорид используется для синтеза ряда соединений, содержащих бензильную группу (бензиловый спирт, его эфиры и прочие).

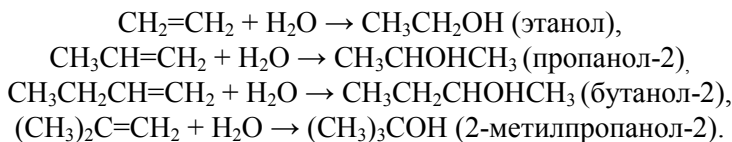
Нафтенy. Из этих углеводородов только циклогексан приобрёл большое значение в нефтяном синтезе. В небольших количествах циклогексан выделяется чёткой ректификацией бензиновых фракций нефти (содержащих 1-7% циклогексана и 1-5% метилциклопентана). Метилциклопентан превращают в циклогексан изомеризацией с хлористым алюминием. Промышленная потребность в циклогексане удовлетворяется в основном получением его гидрированием бензола в присутствии катализатора. Окислением циклогексана кислородом воздуха производят циклогексанон и адипиновую кислоту, которые используются в производстве полиамидных синтетических волокон (капрона и нейлона). Адипиновая кислота и др. дикарбоновые кислоты, получаемые при окислении циклогексана, используются для синтеза эфиров, применяемых в качестве смазочных масел и пластификаторов. Циклогексанон находит применение как растворитель, а также как заменитель камфоры.

Большое внимание уделяется развитию микробиологического синтеза на базе нефтяного сырья. Из парафиновых углеводородов получают белково-витаминные концентраты для питания животных.

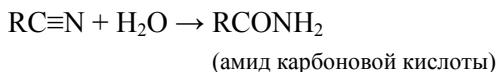
10

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ГИДРАТАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ГИДРАТАЦИИ ОЛЕФИНОВ И АЦЕТИЛЕНА. ДЕГИДРАТАЦИЯ СПИРТОВ

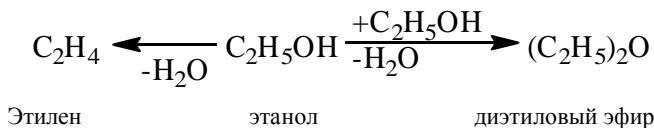
Гидратация олефинов дает спирты, в случае несимметричных олефинов присоединение воды всегда происходит по правилу Марковникова (раздел 5.2, рис. 24). Исходя из этого, из этилена образуется этанол, из пропилена и *n*-бутена – изопропиловый спирт (пропанол-2) и вторичный бутиловый спирт (бутанол-2) соответственно, а из изобутена – третичный бутиловый спирт (2-метилпропанол-2):



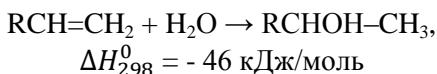
Гидратация по тройным связям ацетилена и нитрилов дает карбонильные соединения – ацетальдегид и амиды:



Все эти превращения обратимы, однако отщепление воды от спиртов (и вообще от гидроксисодержащих соединений) может происходить в двух направлениях: как внутри одной молекулы, так и межмолекулярное:



Термодинамика реакций. Рассмотрим равновесие основной реакции: гидратации – внутримолекулярной дегидратации:



Гидратация протекает с выделением тепла, значит, ее равновесие смещается вправо при понижении температуры. Дегидратации, наоборот, способствует нагревание. Изменение энергии Гиббса при гидратации этилена, пропилена и изобутена в зависимости от температуры представлено графически на рисунке 40.

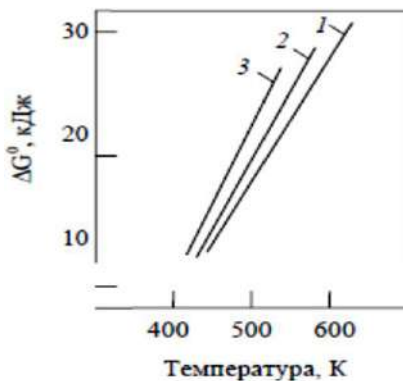


Рис. 40. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для гидратации этилена (1), пропилена (2) и изобутена (3)

Как показывает стехиометрия реакций, на их равновесие можно влиять, изменяя давление. Внутримолекулярной дегидратацией, идущей с увеличением числа молей веществ, способствует пониженное или обычное давление. Наоборот, гидратации олефинов благоприятствует высокое давление, увеличивающее равновесную степень конверсии олефина. Так, последняя при 250-300 °С и атмосферном давлении составляет всего 0,1-0,2%, что совершенно неприемлемо для практических целей, но при 7-8 МПа и тех же температурах она возрастает до 12-20%.

Зависимость равновесной степени конверсии этилена при его гидратации от давления и температуры изображена на рисунке 41, причем аналогичные кривые характерны и для других олефинов.

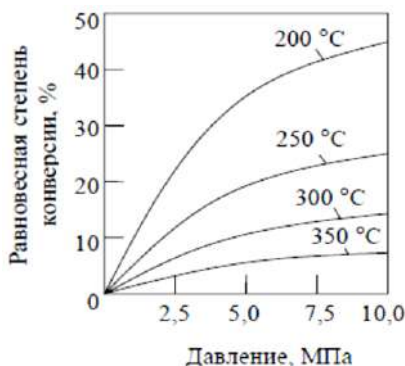
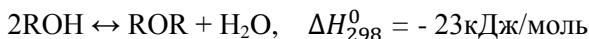


Рис. 41. Зависимость равновесной степени конверсии этилена в этанол от давления при разных температурах и соотношении $C_2H_4:H_2O=1:1$

Очевидно, что гидратации способствуют одновременное снижение температуры и повышение давления.

Рассмотрим теперь равновесие в системе *межмолекулярная дегидратация спиртов - гидролиз простых эфиров*:

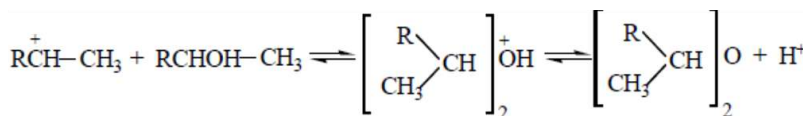


В случае этанола ее равновесие описывается уравнением, показывающим, что равновесие смещается вправо при снижении температуры. Следовательно, при 200-400 °С внутри- и межмолекулярная дегидратация конкурируют друг с другом. Термодинамическим методом регулирования направления этих реакций является изменение давления: на образование простого эфира оно не влияет, но получению олефина его снижение благоприятствует.

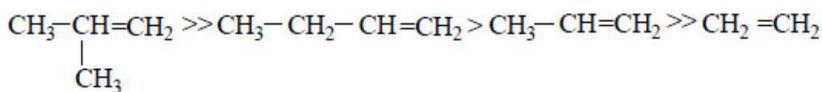
Механизм реакций. Все рассматриваемые реакции принадлежат к числу кислотно-каталитических процессов. Типичными катализаторами гидратации являются достаточно сильные протонные кислоты: фосфорная кислота на носителе, поливольфрамовая кислота, сульфокатиониты. Для дегидратации используют фосфорную кислоту на носителе, оксид алюминия, серную кислоту, фосфаты (например, CaHPO_4) и др.

Роль катализаторов при гидратации состоит в протонировании олефина через промежуточное образование π - и σ -комплексов, причем обратная реакция дегидратации идет через те же стадии, но в противоположном направлении (см. раздел 5):

При межмолекулярной дегидратации карбокатион не отщепляет протон, а взаимодействует с другой молекулой спирта:



Электрофильный механизм гидратации олефинов определяет направление присоединения по правилу Марковникова (раздел 5.2, рис. 24), а также изменение реакционной способности олефинов в следующем ряду:



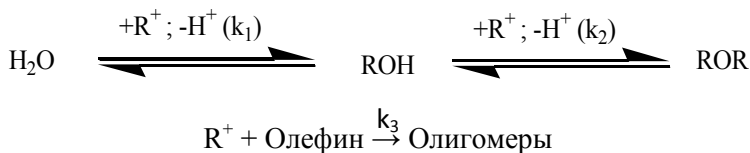
Изменение реакционной способности олефинов определяется сравнительной стабильностью промежуточных карбокатионов. Для разных условий и катализаторов отношение реакционных способностей олефинов меняется, составляя, например, для 80%-ной серной кислоты 16000:1000:500:1 и увеличиваясь для менее сильных кислот. Это очень существенно для выбора условий гидратации, особенно температуры: она может быть более низкой (и более благоприятной для равновесия) для изобутена по сравнению с пропиленом и особенно с этиленом.

Равновесие гидратации – дегидратации мало зависит от строения олефина и спирта, поэтому ряд реакционной способности олефинов к гидратации соответствует аналогичному ряду спиртов по их способности к дегидратации:



Эта способность особенно растет у β -кето- и β -нитроспиртов, электроноакцепторные группы которых повышают кислотность атомов водорода, находящихся при соседнем с НО-группой углеродном атоме. Это нередко делает возможным некаталитическую дегидратацию или даже катализ реакции основаниями:

Побочные реакции и селективность процесса. При гидратации олефинов наряду с основной реакцией протекают олигомеризация олефина (получение низкомолекулярных полимеров) и образование простого эфира. Все они идут через промежуточную стадию карбокатиона, что можно изобразить схемой:



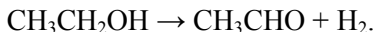
Для состояния системы, далекого от равновесия, из этой схемы вытекает следующее уравнение дифференциальной селективности:

$$\varphi_{\text{РОН}} = \frac{d[\text{РОН}]}{d[\text{олефин}]} = \frac{1 - \frac{k_2 [\text{РОН}]}{k_1 [\text{H}_2\text{O}]}}{1 + \frac{k_3 [\text{олефин}]}{k_1 [\text{H}_2\text{O}]}}$$

Селективность растет при наличии избытка воды по отношению к олефину и образующемуся спирту. Спирт более реакционноспособен, чем вода $[(k_2/k_1) > 1]$, поэтому надо вести реакцию так, чтобы сохранялся большой избыток воды по отношению к спирту ($\approx 15:1$). Выход олигомеров зависит от способности олефинов к полимеризации (изобутен \gg пропилен $>$ этилен). Образование олигомеров можно снизить, не только изменяя соотношение воды и олефина, но и уменьшая температуру, так как олигомеризация имеет более высокую энергию активации по сравнению с гидратацией. Следует отметить, что при приближении к равновесию скорость гидратации и селективность падают, что делает невыгодным проведение реакции до степеней конверсии, близких к равновесным. При этом для каждого олефина и катализатора имеется некоторый оптимум соотношения реагентов, степени конверсии и температуры, зависящий от производительности и селективности процесса.

Внутримолекулярная дегидратация имеет более высокую энергию активации по сравнению с образованием простого эфира. По этой причине, а также из рассмотрения приведенной выше схемы следует, что дегидратацию с образованием ненасыщенной связи надо осуществлять при повышенной температуре и низком парциальном давлении или концентрации спирта. Дегидратацию с образованием простого эфира проводят при более низкой температуре, более высоких концентрациях и парциальном давлении спирта (например, под некоторым давлением) и при неполной конверсии спирта в реакторе.

В результате рассматриваемых реакций нередко образуется еще один побочный продукт – альдегид или кетон, получающийся за счет дегидрирования спирта:



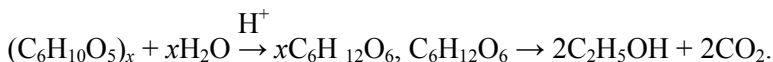
Протонные кислоты не катализируют эту реакцию, но она становится возможной при использовании некоторых носителей или окисдных катализаторов. Из последних наиболее селективны к дегидратации (по сравнению с дегидрированием) ThO_2 и Al_2O_3 , в то время как многие оксиды обладают смешанным или дегидрирующим действием.

Гидратацией олефинов и ацетилена получают многие продукты.

Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ является жидкостью, кипящей при $78,3^\circ\text{C}$; с воздухом образует взрывоопасные смеси в пределах концентраций 3-20% (об.). С водой дает азеотропную смесь, содержащую 95,6% спирта и кипящую при $78,1^\circ\text{C}$. В виде такого ректификата этанол обычно и употребляют в технике.

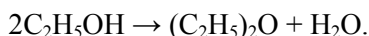
Этанол принадлежит к числу многотоннажных и широко применяемых продуктов органического синтеза. Он является хорошим, хотя и огнеопасным растворителем; в больших количествах используется в пищевой и медицинской промышленности; служит горючим в жидкостных ракетных двигателях, антифризом и т.д. Как промежуточный продукт органического синтеза этанол имеет важное значение для получения сложных эфиров, хлороформа, хлораля, диэтилового эфира, ацетальдегида и уксусной кислоты.

До недавнего времени производство этанола основывалось на пищевом сырье – сбраживание крахмала из некоторых зерновых культур и картофеля с помощью ферментов, вырабатываемых дрожжевыми грибами. Другой метод, также основанный на переработке растительного сырья, заключается в гидролизе древесины (гидролизный спирт). Древесина содержит до 50% целлюлозы, и при ее гидролизе водой в присутствии серной кислоты образуется глюкоза, которую подвергают затем спиртовому брожению:



Синтетический этанол получают гидратацией этилена.

Диэтиловый эфир (серный эфир) $(C_2H_5)_2O$ – жидкость, кипящая при $34,6\text{ }^{\circ}C$. Он применяется, главным образом, как растворитель, но недостатком его является высокая пожароопасность. Ограниченные количества диэтилового эфира используют в медицине. Диэтиловый эфир образуется как побочный продукт при гидратации этилена, однако эти количества не покрывают всей потребности, и его специально синтезируют из этанола:



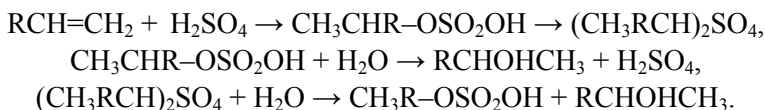
Изопропиловый спирт (пропанол-2) $CH_3CHONCH_3$ – жидкость (т. кип. $82,5\text{ }^{\circ}C$), смешивающаяся с водой. Его пары дают с воздухом взрывоопасные смеси в пределах концентраций 2-12% (об.). Образует с водой азеотропную смесь, содержащую 88% спирта и кипящую при $80,3\text{ }^{\circ}C$. Изопропанол нашел применение в качестве растворителя, заменяющего во многих случаях этанол. Кроме того, из него получают сложные эфиры, ацетон и т.д. исключительно синтетическим путем, а именно гидратацией пропилена.

Вторичный бутиловый спирт (бутанол-2) $CH_3CHONCH_2CH_3$ (т. кип. $99,5\text{ }^{\circ}C$) и *третичный бутиловый спирт (2-метилпропанол-2)* $(CH_3)_3CON$ (т. кип. $82,8\text{ }^{\circ}C$) представляют собой бесцветные жидкости (первый ограниченно растворим в воде, второй смешивается с ней во всех отношениях). Оба дают с водой азеотропные смеси соответственно с 68 и 78% спирта. Из этих спиртов большое значение имеет вторичный бутиловый спирт. Он применяется как растворитель, а также для получения сложных эфиров и метилэтилкетона $CH_3COC_2H_5$. Эти спирты получают гидратацией бутен-1 и бутен -2 или изобутилена соответственно.

Простые эфиры, получаемые побочно при гидратации соответствующих олефинов, нашли применение в качестве растворителей. Из них наибольшее значение имеет *диизопропиловый*

эфир $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{O}$, менее огнеопасный, чем диэтиловый эфир, и способный во многих случаях заменить его в качестве растворителя.

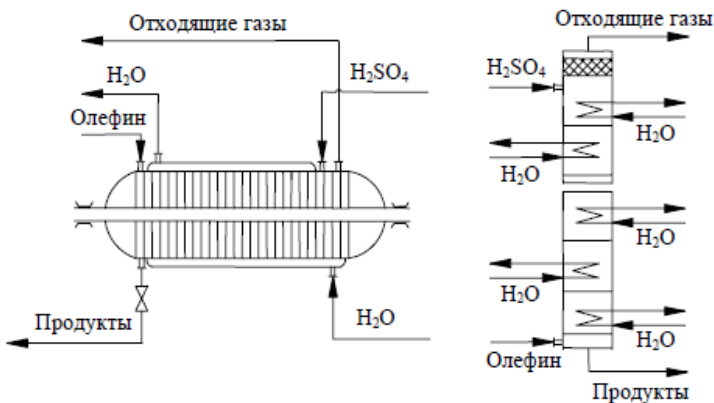
Сернокислотная гидратация олефинов. Это был первый и сохранившийся в некоторых случаях до сих пор метод гидратации олефинов. Он состоит в предварительной абсорбции олефинов серной кислотой с образованием моно- и диалкил-сульфатов (эфиры серной кислоты) и их последующем гидролизе водой:



Для подавления побочной полимеризации проводят абсорбцию при разных условиях: концентрация серной кислоты от 60 до 98%, температура от 0 до 70 °C, давление от 0,2 до 2 МПа (первые цифры соответствуют изобутену, вторые этилену). Соотношение серной кислоты и олефина берут таким, чтобы на 1 моль H_2SO_4 поглощалось 1,2-1,3 моль олефина, что сокращает расход кислоты. При этих условиях, а также за счет гидролиза сульфатов водой, содержащейся в серной кислоте, реакционная масса состоит из моно- и диалкилсульфатов, H_2SO_4 , воды, спирта и побочных продуктов – простого эфира и полимеров.

Для абсорбции этилена и пропилена серной кислотой применяют аппараты двух типов. Первый из них (рис. 31, а) является горизонтальным абсорбером с мешалкой, на валу которой укреплено большое число дисков.

Внутреннее пространство абсорбера примерно на 1/3 заполнено серной кислотой, которая при вращении дисков образует туман, что повышает поверхность контакта фаз. Тепло реакции снимается водой, циркулирующей в рубашке. Этот аппарат работает периодически, но применение каскада из нескольких абсорберов позволяет перейти на непрерывный процесс.



a – горизонтальный абсорбер с дисковой мешалкой;
б – колонный тарельчатый абсорбер непрерывного действия

Рис. 31. Реакционные аппараты для сернокислотной гидратации этилена и пропилена

Более прогрессивны непрерывно действующие аппараты колонного типа с 20-25 колпачковыми тарелками с высоким уровнем жидкости на них (рис. 31, *б*). На каждой тарелке помещен трубчатый холодильник, через который циркулирует холодная вода, обеспечивающая отвод выделяющегося тепла. На верхнюю тарелку колонны подается свежая серная кислота необходимой концентрации, а из куба выходит реакционная масса заданного состава. Этилен (или пропилен) поступает снизу, противоток к жидкости, барботирует через слой кислоты на каждой тарелке и выходит из колонны сверху, уже значительно разбавленным инертными примесями из исходного газа. В верхней части колонны имеется насадка, играющая роль брызгоуловителя.

Полученная на первой стадии реакционная масса поступает затем на стадию гидролиза сульфатов. Жидкость разбавляют водой и нагревают острым паром, в токе которого отгоняют спирт, простой эфир и полимеры. Их разделяют отстаиванием и ректификацией, получая спирт с выходом 90%. Оставшаяся после

гидролиза серная кислота имеет концентрацию 40-50%. Ее используют для получения сульфата аммония или концентрируют, чтобы вернуть на абсорбцию и организовать ее рециркуляцию. В наличии этой отработанной кислоты и необходимости ее утилизации состоит главный недостаток серноокислотной гидратации олефинов.

Прямая гидратация олефинов. Отмеченные выше недостатки серноокислотного способа привели к разработке методов прямой гидратации олефинов, состоящей в непосредственном присоединении воды по двойной связи в присутствии кислотных катализаторов. Их преимущества состоят в одностадийности процесса, отсутствии расхода серной кислоты или установок по ее регенерации, более высоком выходе спирта ($\approx 95\%$) и меньшей коррозии аппаратуры.

Наиболее распространенным катализатором для этого процесса является фосфорная кислота на твердом носителе (широкопористый силикагель, алюмосиликат). Выбор параметров процесса наряду с отмеченными ранее факторами обусловлен экономическими соображениями, особенно снижением энергетических затрат на получение пара и рециркуляцию непревращенных веществ. Температура противоположным образом влияет на равновесие и скорость; кроме того, ее повышение способствует усиленной полимеризации олефина и уносу фосфорной кислоты с носителя. Поэтому гидратацию этилена проводят при 260-300 °С, когда для поддержания нужной концентрации H_3PO_4 в поверхностной пленке катализатора требуется высокое парциальное давление водяного пара (2,5-3,0 МПа). Чтобы повысить степень конверсии водяного пара, получить не слишком разбавленный спирт и этим снизить расход энергии, работают при некотором избытке этилена (1,4-1,6):1. Это предопределяет выбор общего давления 7-8 МПа, когда равновесная степень конверсии этилена равна 8-10%. Однако фактическую степень конверсии поддерживают на уровне 4%, что позволяет работать при достаточно высоких объемной скорости (2000 ч^{-1}) и удельной

производительности катализатора по спирту 180-220 кг/(м³ * ч), получая после конденсации этанол 15%.

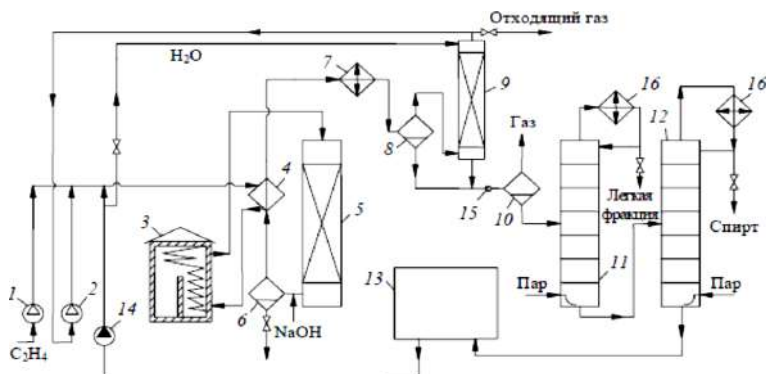
Разбавление олефина инертными примесями неблагоприятно сказывается на равновесии и скорости реакции. Поэтому, в отличие от сернокислотной гидратации, исходный олефин должен быть достаточно концентрированным (97-99%). При его рециркуляции инертные примеси постепенно накапливаются, причем предельно допустимой считается концентрация олефина в рециркулирующем газе 85%. Для ее поддержания необходимо отдувать часть рециркулирующего газа.

Реакция проводится в гидрататоре непрерывного действия. Он представляет собой полую стальную колонну диаметром 1,5 и высотой 10 м. Во избежание коррозии под действием фосфорной кислоты выкладывают корпус и днище листами красной меди. Катализатор насыпают в реактор высоким слоем на опорный перфорированный конус. Смесь олефина и паров воды, предварительно нагретая до температуры реакции, поступает сверху, проходит слой катализатора и выводится из нижней части гидрататора. Ввиду малой степени конверсии и небольшой теплоты реакции не нужно иметь в аппарате специальных устройств для охлаждения.

В процессе гидратации происходит постепенный унос фосфорной кислоты с поверхности носителя, и через 400-500 ч катализатор теряет активность. Для удлинения этого срока рекомендовано в процессе синтеза подпитывать катализатор фосфорной кислотой. Однако и в этом случае катализатор со временем требуется заменять, так как на его поверхности появляются смолистые отложения, а носитель становится чрезмерно хрупким. Свежий катализатор готовят пропиткой носителя фосфорной кислотой 60-65% с последующей сушкой при 100 °С. Он содержит 35% свободной фосфорной кислоты.

Производство этанола. Из-за малой степени конверсии реагентов и высоких температуры и давления при прямой гидратации этилена важнейшее значение имеют вопросы рециркуляции веществ и экономии энергии. Существующие схемы процессов

заметно различаются, в особенности происхождением водяного пара, требуемого для синтеза, и степенью очистки целевого продукта. Водяной пар соответствующих параметров нередко берут со стороны или получают на этой же установке в трубчатой печи. В последнем случае можно организовать водооборот технологической воды. Схема такого процесса изображена на рис. 32.



- 1, 2 - компрессоры; 3 - трубчатая печь; 4 - теплообменник; 5 - реактор;
6 - солеотделитель; 7 - холодильник; 8, 10 - сепараторы; 9 - абсорбер;
11 - колонна отгонки легкой фракции; 12 - колонна отгонки этанола;
13 - установка ионообменной очистки оборотной воды; 14 - насос;
15 - дроссельный вентиль; 16 - конденсаторы

Рис. 32. Технологическая схема получения этанола

Свежий и рециркулирующий этилен сжимают до 8 МПа в компрессоре 1 и циркуляционном компрессоре 2, смешивают с рециркулирующим водным конденсатом и нагревают в теплообменнике 4 горячими реакционными газами. Затем смесь дополнительно нагревают до 280-330 °С в трубчатой печи 3 и подают в реактор 5. Реакционные газы содержат пары фосфорной кислоты, и их, прежде всего, нейтрализуют, впрыскивая водный раствор NaOH. Образующиеся фосфаты отделяют в солеотделителе 6. Тепло газов утилизируют в теплообменнике 4 и после дополнительного охлаждения в водяном холодильнике 7 разделяют жидкую и газовую фазы в сепараторе 8 высокого давления.

Газы еще содержат пары спирта, которые улавливают водой в абсорбере 9. Освобожденный от спирта газ рециркулируют с помощью компрессора 2, но часть его сбрасывают в линию топливного газа, чтобы избежать чрезмерного накопления инертных примесей.

Водный конденсат после сепаратора 8 и жидкость из абсорбера 9 дросселируют и в сепараторе 10 низкого давления отделяют от растворенных газов, которые используют как топливо. Из сепаратора 10 вытекает 15%-ный водный раствор этанола, содержащий диэтиловый эфир, ацетальдегид и низкомолекулярные полимеры этилена. Этот раствор подвергают ректификации в колоннах 11 и 12. В первой отгоняют наиболее летучие диэтиловый эфир и ацетальдегид, а во второй – этанол (в виде азеотропной смеси, содержащей 95% спирта и 5% воды), причем обогрев осуществляют острым паром. В кубе колонны 12 остается вода, которую очищают на ионообменной установке 13 от солей и возвращают на смешение с этиленом и гидратацию, организуя замкнутый водооборот технологической воды.

Синтез изопропанола. Способы прямой гидратации пропилена более разнообразны, чем для этилена. Существует *газофазная гидратация* с фосфорнокислотным катализатором, аналогичная описанной для синтеза этанола. Ввиду более высокой реакционной способности пропилена температура реакции составляет $\approx 200^\circ\text{C}$, когда равновесие более благоприятно для гидратации. Поэтому давление при синтезе можно снизить до 2-3 МПа. При этом чтобы предотвратить чрезмерное образование диизопропилового эфира, приходится ограничивать степень конверсии водяных паров уровнем 4-5%, что позволяет после конденсации получать 15-20%-ный спирт. Наоборот, степень конверсии пропилена может быть существенно более высокой, что достигается регулированием состава исходной смеси: при синтезе изопропанола, в отличие от гидратации этилена, используют избыток водяного пара и доводят степень конверсии пропилена до 10-12%. Все это существенно улучшает технико-экономические показатели производства по сравнению с прямой гидратацией этилена и, тем более, с сернокислотным методом.

При *жидкофазной гидратации* пропилена в качестве катализатора применяют сульфокатионит (сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом; размер частиц 0,2-0,9 мм). Он активен для гидратации пропилена уже при 130-150 °С. При 6-10 МПа и мольном отношении $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_6=(12,5-15):1$ степень конверсии пропилена достигает 75-80%. Выход спирта и эфира может достигать соответственно 94 и 3,5% при сроке службы катализатора 8 месяцев. Синтез осуществляют в колонном реакторе с четырьмя слоями катализатора (рис. 33) при прямоточном движении (сверху вниз) газообразного пропилена и воды, омывающей зерна катализатора. Для регулирования температуры снимают выделяющееся тепло за счет подачи части воды в недостаточно подогретом состоянии между слоями катализатора.

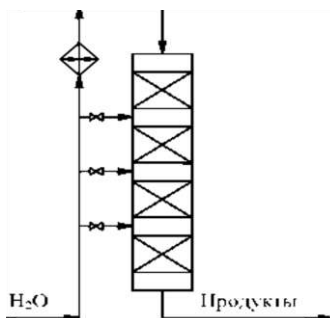
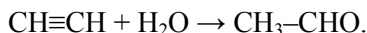


Рис. 33. Реакционный узел для гидратации пропилена на сульфокатионите

Гидратация ацетилена. Гидратация ацетилена по реакции Кучерова долгое время была единственным промышленным методом получения ацетальдегида:



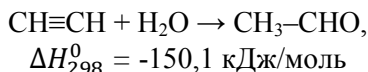
В настоящее время имеется более эффективный способ его синтеза из менее дорогостоящего этилена. В связи с этим гидратация ацетилена стала малоперспективной.

Ацетальдегид является летучей жидкостью (температура кипения 20,8 °С), полностью смешивается с водой и дает с воздухом взрывоопасные смеси в пределах концентраций 4-57% (об.). Применяют в крупных масштабах для производства уксусной кислоты, уксусного ангидрида, *n*-бутанола, пентаэритрита $C(CH_2OH)_4$ и других ценных продуктов. В присутствии кислот дает жидкий циклический тример, называемый *паральдегидом*.

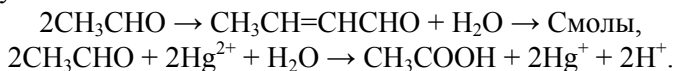
Реакция обратима, поэтому паральдегид можно во многих случаях использовать вместо ацетальдегида.

Гидратация с ртутным катализатором, предложенным М.Г. Кучеровым, проводится в жидкой фазе путем барботирования ацетиленом через 10-20%-ную серную кислоту, содержащую 0,5-0,6% HgO , который находится в растворе в виде $HgSO_4$.

Реакция практически необратима. Образуется комплекс ацетиленом с Hg^{2+} , дальнейшие превращения которого ведут к получению ацетальдегида:



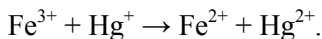
В указанных выше условиях наряду с гидратацией ацетиленом протекают два побочных процесса – конденсация ацетальдегида с образованием кротонового альдегида и смол и восстановление ацетальдегидом солей ртути с превращением их в неактивную форму:



Развитие побочных реакций можно в значительной степени уменьшить, снижая концентрацию альдегида в реакционной жидкости. Этого достигают путем непрерывной отдувки образовавшегося ацетальдегида в токе непревращенного ацетиленом, который подают на реакцию в 2-2,5-кратном избытке.

Ввиду крайней нежелательности восстановления ртутных солей и их быстрого дезактивирования, на практике применяют

еще один способ увеличения срока службы катализатора. В реакционный раствор добавляют соль трехвалентного железа, которая способна окислять восстановленную форму ртути снова в двухвалентное состояние:



Соль железа добавляют в избытке по отношению к ртути ($\approx 4\%$ в расчете на Fe_2O_3), поэтому катализаторный раствор работает достаточно длительное время. Однако в нем постепенно накапливаются соли двухвалентного железа, и раствор направляют на регенерацию, состоящую в окислении азотной кислотой. Несмотря на все эти мероприятия, ртуть все же теряется в виде шлама вместе с продуктами осмоления. Ее расход составляет 1,0-1,5 кг на 1 т ацетальдегида.

Гидратация с нертутными катализаторами. Один из крупных недостатков описанного способа состоит в применении токсичных и дорогостоящих ртутных солей в качестве катализаторов. Поэтому длительное время велись поиски нертутных катализаторов, которыми являются фосфорная кислота, фосфаты магния, цинка и кадмия. Все они менее активны по сравнению с ртутными солями и работают лишь при высоких температурах как гетерогенные катализаторы. Из них нашла практическое применение смесь состава $\text{CdHPO}_4 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, обладающая кислотными свойствами и содержащая металл той же группы периодической системы, что и ртуть. Эта смесь активна при 350-400 °С.

При газофазной гидратации ацетилена невозможно удалять ацетальдегид по мере его образования, вследствие чего побочная реакция кротоновой конденсации становится особенно опасной. Она имеет более высокую энергию активации по сравнению с гидратацией, поэтому один из способов повышения селективности состоит в устранении перегрева и организации оптимального теплового режима процесса. Другой способ – применение большого избытка водяного пара и поддержание неполной конверсии ацетилена в реакторе, что ускоряет гидратацию,

замедляя в то же время кротоновую конденсацию альдегида. При объемном соотношении водяного пара и ацетилена, равном (7-10):1, и степени конверсии ацетилена 40-50% выход ацетальдегида составляет 89%, а побочно образуется 6-7% кротонового альдегида, 0,5-1% уксусной кислоты и 0,3% ацетона. Газофазную гидратацию ацетилена проводят в колонном аппарате с несколькими сплошными слоями катализатора (рис. 34). Предварительно нагретую смесь водяных паров и ацетилена вводят в верхнюю часть реактора, а снизу отводят реакционные газы на конденсацию и разделение. Аппарат не имеет поверхностей теплообмена – сьем выделяющегося тепла осуществляют за счет испарения водного конденсата, вбрызгиваемого в пространство между слоями катализатора. Они разделены, кроме того, колпачковыми тарелками, препятствующими попаданию брызг в последующие слои катализатора.

Кроме сравнительно низкого выхода ацетальдегида, существенным недостатком газофазного процесса является небольшой срок службы катализатора – его приходится регенерировать каждые 100 ч. С учетом этого общий срок службы катализатора составляет всего 2500 ч.

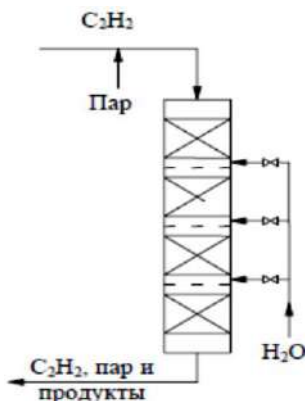
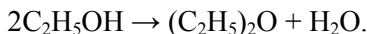


Рис. 34. Реакционный узел с гетерогенным нертутным катализатором для газофазной гидратации ацетилена

Дегидратация с образованием ненасыщенных соединений (раздел 5). Из низших олефинов этот процесс сохранил значение лишь для получения изобутена из третичного бутилового спирта по схеме:



Дегидратация с образованием простых эфиров. Межмолекулярной дегидратацией этанола при 250 °С на гетерогенном катализаторе Al_2O_3 получают диэтиловый эфир, имеющий довольно широкое применение:



Возможность использования этого же способа для синтеза простых эфиров из изопропанола и высших спиртов ограничена развитием побочного образования олефинов. Вследствие этого большинство эфиров получают в жидкой фазе при более низкой температуре с применением кислотных катализаторов – серной, фосфорной, арилсульфокислот. Метод пригоден, главным образом, для синтеза симметричных эфиров, имеющих одинаковые алкильные группы, так как при дегидратации смеси двух спиртов выход смешанного эфира невелик.

Двухатомные спирты при кислотном катализе способны к замыканию стабильных пяти- или шестичленных циклов. Этим путем из диэтиленгликоля получают диоксан (1), из диэтаноламина – морфолин (2), из бутандиола-1,4 - тетрагидрофуран (3) (рис. 35). Все эти вещества (1-3) являются растворителями.

Технология процессов. Процессы дегидратации осуществляют двумя основными методами: в жидкой и газовой фазе. *Жидкофазную дегидратацию* используют в тех случаях, когда продукт или исходные реагенты недостаточно стабильны при повышенных температурах газофазного процесса.

Это относится к синтезу хлорекса, диоксана и морфолина, но в жидкой фазе часто дегидратируют также нитроспирты, гид-

роксиальдегиды и гидроксикетоны, которые можно превращать в соответствующие ненасыщенные вещества и в газовой фазе.

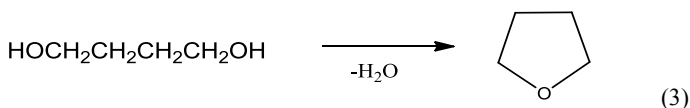
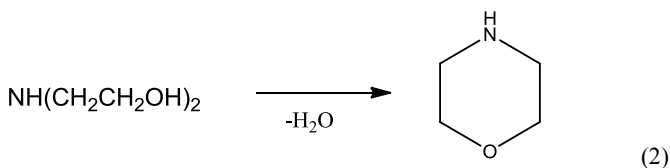
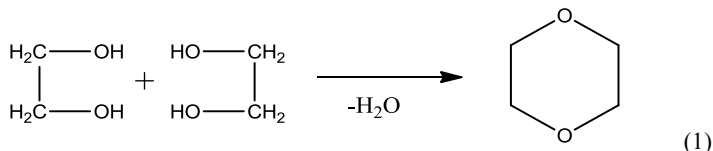


Рис. 35. Структуры диоксана (1), морфолина (2) и тетрагидрофурана (3)

В качестве катализаторов используют серную кислоту (концентрацией до 70%), фосфорную кислоту, кислые фосфаты кальция или магния, сульфокатиониты (последние – при температуре до 150 °С). Процесс ведут при температуре от 100 до 160-200 °С и обычном давлении. Жидкофазную дегидратацию (рис. 36, *a*) чаще всего осуществляют непрерывно двумя основными способами.

В первом из способов процесс ведут, непрерывно отгоняя от катализаторного раствора более летучие продукты – целевое ненасыщенное вещество или простой эфир и воду, которые часто дают легкокипящие азеотропные смеси. Реактор обогревают паром и в аппарат непрерывно подают исходный органический реагент. Над реактором находится обратный конденсатор (иногда дефлегмирующая колонка), с помощью которого можно регулировать возврат конденсата, поддерживая концентрацию катализатора постоянной.

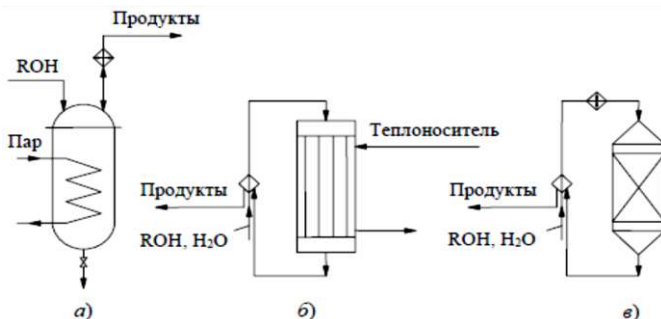


Рис. 36. Реакционные узлы для жидкофазного (а) и газофазного (б, в) процессов дегидратации

Второй способ применяют для проведения практически необратимых и достаточно быстрых реакций отщепления H_2O с образованием нитроолефинов, ненасыщенных альдегидов и кетон и других веществ. Он заключается в пропускании подкисленного реагента через змеевиковый или трубчатый реактор при нужной температуре.

Газофазную дегидратацию используют для получения изобутена (из *трет*-бутанола), диэтилового эфира (из этанола), уксусного ангидрида (прямо из уксусной кислоты или через кетен) и других продуктов. Наиболее употребляемыми катализаторами являются фосфорная кислота на пористых носителях, оксид алюминия, кислые и средние фосфаты кальция или магния. Температура колеблется от 225-250 °С (получение диэтилового эфира) до 700-720 °С (дегидратация уксусной кислоты в кетен). Давление чаще всего обычное, но при получении диэтилового эфира оно может составлять 0,5-1,0 МПа, а при дегидратации в кетен 0,02-0,03 МПа.

Газофазную дегидратацию также осуществляют двумя основными методами. Первый применяют для проведения эндотермических процессов внутримолекулярной дегидратации. Реактором служит обогреваемый теплоносителем трубчатый аппарат (рис. 36, б), в трубах которого размещен гетерогенный катализатор. Ввиду высокой металлоемкости этих аппаратов наибольшее

распространение получили адиабатические реакторы со сплошным слоем гетерогенного катализатора (рис. 36, в), не имеющие поверхностей теплообмена. Они особенно пригодны для проведения слабозотермичных реакций образования простых эфиров, когда температура легко регулируется по всему объему и поддерживается на оптимальном уровне. При эндотермических реакциях образования ненасыщенных соединений, чтобы поддерживать необходимый температурный режим, часто разбавляют исходную смесь перегретым водяным паром, который не дает смеси чрезмерно охладиться и в то же время способствует росту селективности реакции. Наконец, существуют установки с двумя последовательными реакторами адиабатического типа: газ, охладившийся в первом аппарате, перед подачей во второй аппарат подогревают до нужной температуры в теплообменнике при помощи подходящего теплоносителя.

11

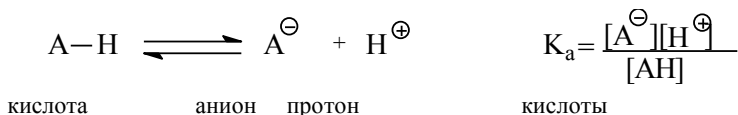
ТЕОРИЯ СРАВНИТЕЛЬНОЙ КИСЛОТНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Согласно определению Бренстеда-Лоури, кислоты представляют собой вещества, отдающие протон, а основания – вещества, присоединяющие протон.

В принципе большинство органических соединений можно рассматривать как кислоты, поскольку в них содержатся связи C-H, N-H, O-H, S-H. Однако их способность к ионизации изменяется в широких пределах.

Для сравнительной оценки кислотных свойств соединений необходимо сопоставлять стабильность соответствующих им анионов, так как сила кислоты определяется стабильностью аниона, образующегося из этой кислоты. Чем стабильнее анион – тем сильнее кислота. Стабильность образующегося аниона зависит от многих факторов: способности атома, связанного с водородом, удерживать электронную пару после ухода протона (т.е. его электроотрицательности); размера этого атома; возможности делокализации (распределения) отрицательного заряда по другим атомам и от способности растворителя сольватировать анион.

В качестве меры кислотности используют константу равновесия реакции ионизации (K_a):



При диссоциации происходит гетеролитический разрыв связи А:Н так, что оба электрона связи остаются у частицы А. Для удобства часто вместо K_a используют $pK_a = -\lg K_a$. Чем меньше pK_a , тем больше кислотность по Бренстеду-Лоури.

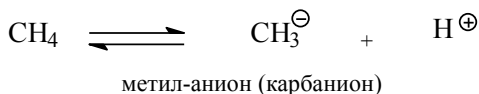
Кислотность различных классов органических соединений с одинаковыми радикалами изменяется в последовательности, представленной в таблице 8.

Таблица 8

Данные кислотности различных классов органических соединений

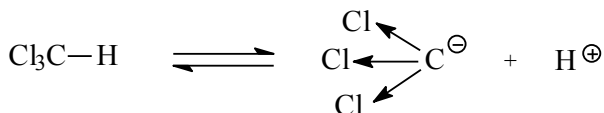
$R-CH_2-H$ Алканы	$R-NH-H$ амины	$R-O-H$ спирты	$R-S-H$ тиолы	$R-\text{C}_6\text{H}_4-O-H$ фенолы	$R-C(=O)O-H$ карбоновые кислоты
$C_2H_5CH_2-H$ pK_a 50	C_2H_5NH-H pK_a 30	C_2H_5O-H pK_a 18	C_2H_5S-H pK_a 12	$C_2H_5-C_6H_4-O-H$ pK_a 10	CH_3COO-H pK_a 4,7
$C-H$ кислоты	$N-H$ кислоты	$O-H$ кислоты	$S-H$ кислоты	$O-H$ кислоты	

Причина слабой диссоциации С-Н кислот заключается в том, что углерод обладает низкой электроотрицательностью. Поэтому образование карбанионов является энергетически невыгодным процессом.



Так, pK_a метана лежит в интервале 48-60. Это означает, что при диссоциации метана образуется только $\sim 10^{-50}$ диссоциированных частиц. Насыщенные углеводороды настолько слабые кислоты, что практически невозможно найти основание, способное оторвать протон от атома углерода. Однако, введение в молекулу электроноакцепторных заместителей, способных оттягивать на себя отрицательный заряд, и тем самым стабилизировать образующийся анион, приводит к резкому увеличению С-Н кислотности. Например, введение трех атомов хлора в молекулу

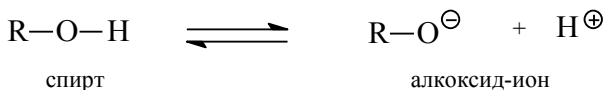
метана приводит к изменению $K_a \sim$ на 30 порядков (у хлороформа CHCl_3 pK_a 15):



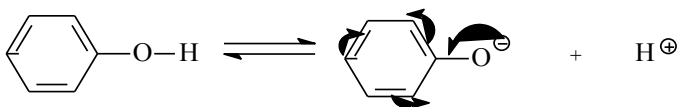
При этом образуется более устойчивый карбанион хлороформа, чем метиланион.

C-H кислотность также значительно возрастает, если заместителями при C-H кислотном центре являются сильные электроноакцепторные оксо- или карбоксигруппы и нитрогруппы.

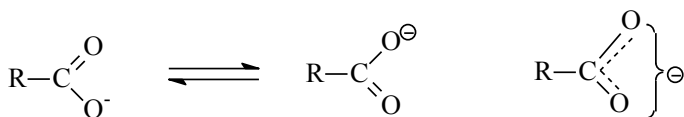
Среди насыщенных соединений заметная кислотность проявляется у спиртов (O-H кислоты), что обусловлено электроотрицательностью атома кислорода, т.е. способностью удерживать электронную пару связи O-H после ухода протона:



Стабильность аниона значительно повышается с появлением возможности делокализации отрицательного заряда по системе сопряженных связей. Увеличение кислотности фенолов по сравнению с алифатическими спиртами объясняется стабильностью фенолят-аниона, отрицательный заряд которого делокализуется по ароматическому кольцу:



Высокая кислотность карбоновых кислот обусловлена значительной стабилизацией аниона, где отрицательный заряд по системе сопряжения распределяется поровну между электроотрицательными атомами кислорода:



Электродонорные заместители (алкильные группы) за счет своего положительного + I-эффекта уменьшают силу кислот (табл. 9, рис. 37, а).

Таблица 9

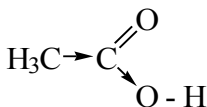
Физические свойства некоторых типичных карбоновых кислот

Кислота	Структура	Растворимость г/100 г H ₂ O	Т пл., °C	Т кип., °C	K _A (H ₂ O) при 25°
1	2	3	4	5	6
Муравьиная	HCO ₂ H	∞	8,4	100,7	1,77*10 ⁻⁴
Уксусная	CH ₃ CO ₂ H	∞	16,6	118,1	1,75*10 ⁻⁵
Пропионовая	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	∞	-22	141,1	1,3*10 ⁻⁵
Масляная	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	∞	-8	163,5	1,5*10 ⁻⁵
Изомасляная	(CH ₃) ₂ CHCO ₂ H	20 ²⁰	-47	154,5	1,4*10 ⁻⁵
Валериановая	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	3,3 ¹⁶	-34,5	187	1,6*10 ⁻⁵
Пальмитиновая	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CO ₂ H	Нераствор.	64	390	
Стеариновая	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO ₂ H	0,034 ²⁵	69,4	360 (разл.)	
Хлоруксусная	ClCH ₂ CO ₂ H	Раствор.	63	189	1,4*10 ⁻³
Дихлоруксусная	Cl ₂ CHCO ₂ H	8,63	5-6	194	5*10 ⁻²
Трихлоруксусная	Cl ₃ CCO ₂ H	120 ²⁵	58	195,5	1*10 ⁻¹
Трифторуксусная	F ₃ CCO ₂ H	∞	-15	72,4	Сильная ^а
α-хлормасляная	CH ₃ CH ₂ CHClCO ₂ H	Раствор. при нагрев.		101/15 мм	1,4*10 ⁻³
β-хлормасляная	CH ₃ CHClCH ₂ CO ₂ H		44	116/22 мм	8,9*10 ⁻⁵
γ-хлормасляная	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ H		16	196/22 мм	3,0*10 ⁻⁵
Δ-хлорвалериановая	ClCH ₂ (CH ₂) ₃ CO ₂ H		18	130/11 мм	2,0*10 ⁻⁵

1	2	3	4	5	6
Метоксиуксусная	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Раствор.		203	$3,3 \cdot 10^{-5}$
Винилуксусная	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Раствор.	-39	163	$3,8 \cdot 10^{-5}$
Циануксусная	$\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Раствор.	66	108/15 мм	$4 \cdot 10^{-3}$
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	0,27 ¹⁸	122	249	$6,5 \cdot 10^{-5}$
Фенилуксусная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	1,66 ²⁰	76,7	265	$5,6 \cdot 10^{-5}$

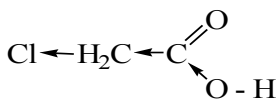
Как видно из данных, представленных в табл. 9 и рис. 37, именно поэтому муравьиная кислота ($K_A 1,77,0 \cdot 10^{-4}$) сильнее, чем уксусная кислота ($K_A 1,75 \cdot 10^{-5}$). Электроноакцепторные группы (галогены, нитрогруппа и т.д.), наоборот, увеличивают силу кислот за счет своего - I-эффекта (табл. 9, рис. 37, б).

а)



стрелки указывают на сдвиг среднего положения электронов, образующих связь, от метильной группы в сторону карбоксильной группы (+ I-эффект)

б)



стрелки показывают, каким образом происходит сдвиг среднего положения электронов в сторону хлора

Рис. 37. Влияние природы групп на силу кислоты

Высокая кислотность α -галогензамещенных, например, хлоруксусной кислоты по сравнению с уксусной (табл. 9, рис. 37, б) обусловлена большей электроноакцепторностью (электроотрицательностью) заместителя – хлора по сравнению с атомом углерода (раздел 1, табл. 2, рис. 1), при котором находится заместитель. Разумеется, способность к оттягиванию электронов трех

атомов галогена значительно больше, чем для одного атома галогена, поэтому трихлоруксусная кислота ($K_A 3,0 \cdot 10^{-1}$) значительно сильнее, чем монохлоруксусная кислота ($K_A 1,4 \cdot 10^{-3}$). Полярный эффект связей углерод – галоген вызывает сдвиг средних положений электронов, образующих связи, вдоль цепи атомов. Это приводит к последовательности сдвигов электронов, которая в случае электроноакцепторных заместителей увеличивает диссоциацию вследствие стабилизации карбоксилат-аниона.

Необходимо обратить внимание также и на то, что взаимодействие неподеленных пар электронов атома кислорода гидроксильной группы и π -электронов двойной связи карбонильной группы (+М-эффект) уменьшают величину положительного заряда на углероде карбоксильной группы (рис. 38). Следовательно, практически исключаются реакции по карбонильной группе, так как известно, что активность последней зависит от величины положительного заряда на ее углероде (раздел 5).

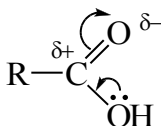


Рис. 38. +М- эффект OH-группы в карбоновых кислотах

С учетом вышесказанного, в карбоновых кислотах различают три (I, II, III) реакционных центра, по которым происходят реакции (рис. 39).

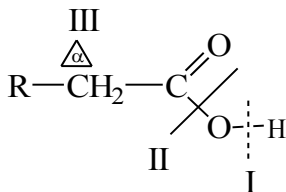


Рис. 39. Реакционные центры в карбоновых кислотах

I реакционный центр связан с реакциями замещения атома водорода гидроксильной группы (образование солей).

II реакционный центр связан с проведением реакций нуклеофильного замещения по гидроксильной группе карбоновых кислот с получением их производных – ангидридов, галогенангидридов, амидов и сложных эфиров;

III реакционный центр связан с проведением реакций по подвижному атому водорода, находящемуся в α -положении к карбоксильной группе карбоновых кислот (получение галогенкарбоновых кислот).

Карбоновые кислоты легко образуют соли в реакциях с основными веществами (рис. 40).

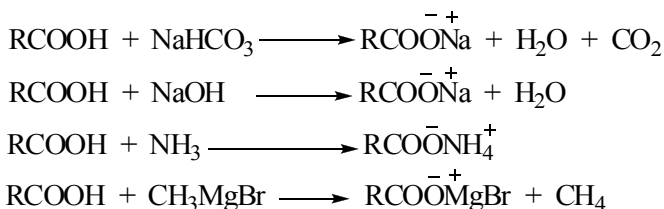


Рис. 40. Реакции карбоновых кислот с основаниями

Карбоновые кислоты реагируют с аммиаком и аминами с образованием солей, которые затем можно превратить в амиды, но только в жестких условиях. Однако при синтезе пептидов возможно прямое создание амидной связи (в виде пептидной связи между аминокислотными остатками) при активировании углерода карбоксильной группы, например дициклогексилкарбодимидом (рис. 41). Активация происходит за счет увеличения электрофильности углерода карбоксильной группы.

Галогенпроизводные карбоновых кислот, в частности их хлорангидриды (RCOCl), получают при взаимодействии карбоновых кислот с галогенидами фосфора, но наиболее удобным методом их получения является реакция с хлористым тионилом, так как при этом взаимодействии побочными продуктами яв-

ляются газообразные вещества (SO_2 и HCl), не загрязняющие продукт реакции (рис. 42).

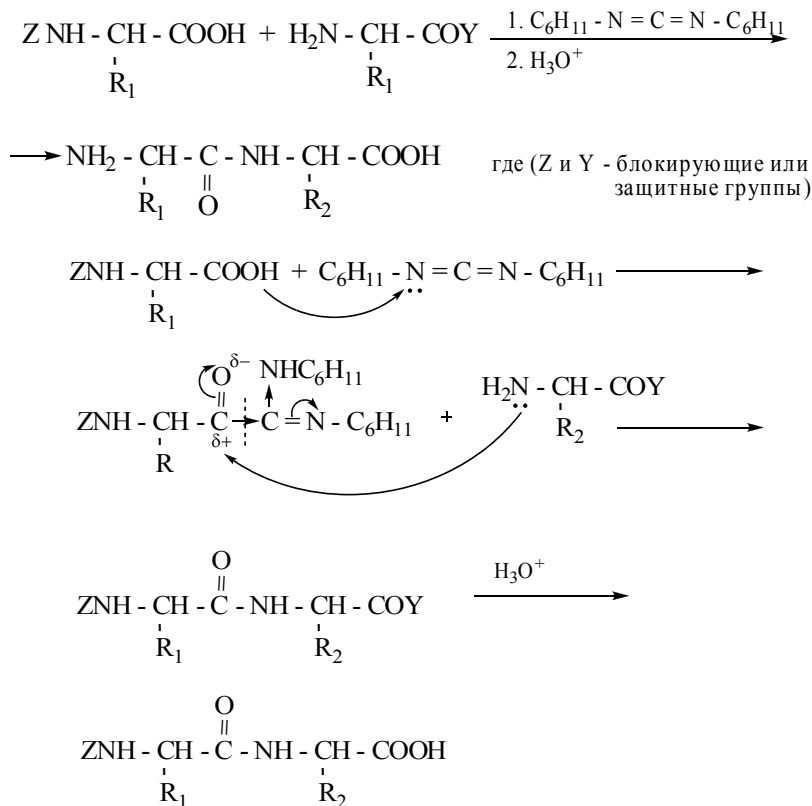
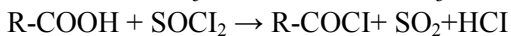
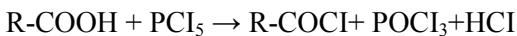


Рис. 41. Синтез дипептида с применением защищенных аминокислот



Хлорангидрид кислоты

Рис. 42. Получение хлорангидридов карбоновых кислот

Ангидриды карбоновых кислот $(RCO)_2O$, как и галогенангидриды, являются хорошими ацилирующими агентами в силу своей большой реакционной способности.

Карбоновые кислоты энергично реагируют с бромом в присутствии небольших количеств фосфора, образуя α -бромкарбоновые кислоты (рис. 43).

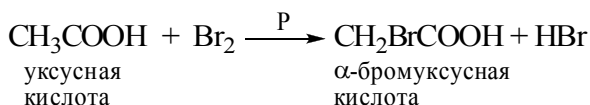


Рис. 43. Синтез α -бромкарбоновых кислот

Хлорирование карбоновых кислот. Хлоркарбоновые кислоты алифатического ряда обычно получают хлорированием карбоновых кислот. Реакция сопровождается образованием последовательных продуктов замещения при углеродном атоме, соседнем с карбоксильной группой, например, как на рисунке 44.

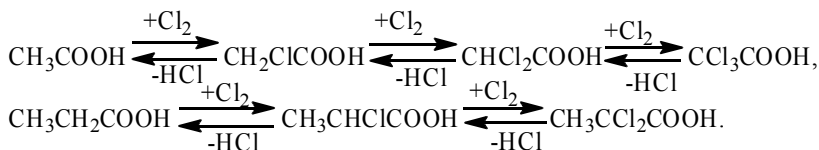
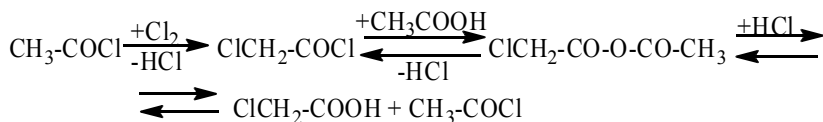


Рис. 44. Хлорирование уксусной кислоты

Хлорирование карбоновых кислот катализируется PCl_3 или хлоридами серы, которые способны с ними давать их ангидриды и хлорангидриды, которые, в свою очередь, также являются катализаторами. Влияние образующихся хлорангидридов объясняют тем, что, в отличие от самих кислот, хлорангидриды достаточно быстро взаимодействуют с хлором, и за счет образования и расщепления ангидридов образуются хлоркарбоновые кислоты:



и т.д.

Состав продуктов регулируют, изменяя соотношение хлора и карбоновой кислоты, что облегчается сильным замедлением последующих стадий хлорирования. Реакцию проводят, барботируя хлор-газ через жидкую массу кислоты и катализатора при температуре, постепенно повышающейся от 100 до 150-170 °С.

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

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



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

Непредельные алифатические карбоновые кислоты. Свойства ненасыщенных карбоновых кислот типа $\text{RCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ в тех случаях, когда n велико и функциональные группы удалены на большое расстояние, обычно соответствуют свойствам изолированных двойных связей и изолированных карбоксильных групп. Особенности возникают в случае, если эти группы

достаточно близко расположены, чтобы оказывать друг на друга сильное воздействие, как, например, в α , β -ненасыщенных кислотах $RCH=CHCOOH$, где они находятся у одного углеродного атома. Так, в результате присоединения бромистого водорода и воды к акриловой кислоте образуются β -бром- и β -оксипропионовые кислоты, т.е. из-за акцепторного влияния карбоксильной группы присоединение несимметричных агентов происходит против правила Марковникова (рис. 45).

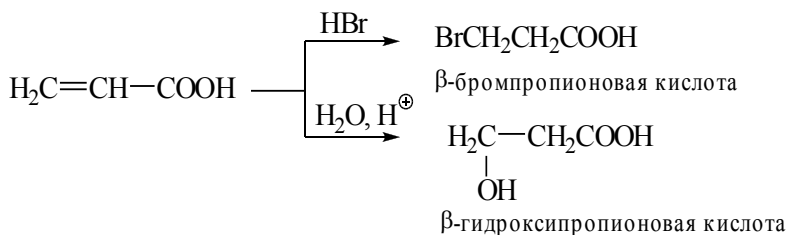


Рис. 45. Реакции с акриловой кислотой

Высшие карбоновые кислоты. Карбоновые кислоты общей формулы RCO_2H , где R представляет собой алкильную или алкенильную группу, называют также *жирными кислотами*. Этот термин применяют обычно в более узком смысле к встречающимся в природе насыщенным и ненасыщенным алифатическим обычно монокарбоновым (одноосновным), с четным числом атомов углерода кислотам, как правило, содержащим C_{16} , C_{18} , C_{20} углеродных атомов в неразветвленной цепи. Вышеуказанные жирные кислоты в форме сложных эфиров с трехатомным спиртом глицерином входят в состав жиров, восков и масел растений и животных. К числу наиболее распространенных насыщенных кислот относятся пальмитиновая и стеариновая кислоты. Длинноцепочечный радикал этих кислот имеет зигзагообразную конформацию (рис. 46).

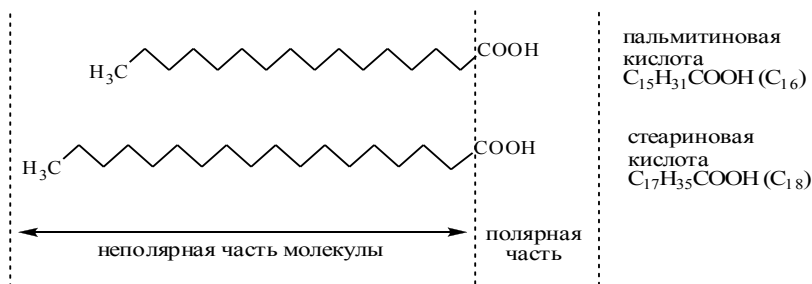


Рис. 46. Строение пальмитиновой и стеариновой кислот

Важнейшие ненасыщенные высшие жирные кислоты приведены в таблице 10. Двойные связи в этих кислотах не сопряжены, так как они разделены метиленовыми ($-CH_2-$) звеньями, поэтому их иногда называют *метиленразделенные кислоты*.

Ненасыщенные высшие кислоты всегда – цис-изомеры, так называемые ол-цис-изомеры (*от англ. all – все*).

Таблица 10

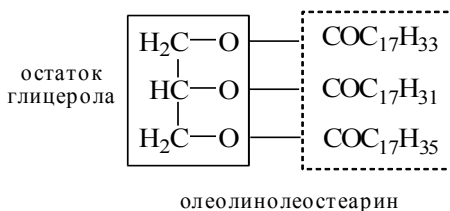
Природные высшие жирные кислоты (ненасыщенные)

Название кислоты и ее общая формула	Структурная формула	Расположение двойной связи	Температура плавления, °C
Олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$		D ⁹	+16
Линолевая $C_{17}H_{31}COOH$		D ^{9,12}	-5
Линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$		D ^{9,12,15}	-11
Арахидоновая $C_{19}H_{31}COOH$		D ^{5,8,11,14}	-49,5

*D (дельта) – обозначение наличия двойной связи, а цифрой справа сверху – ее начало

Как видно из данных, представленных в таблице 10, температура плавления кислот понижается с увеличением числа атомов углерода в углеводородной цепи, а также при переходе от насыщенных кислот к ненасыщенным. В ненасыщенных кислотах содержатся цис-двойные связи, которые создают «петли» в углеводородных цепях, тем самым нарушают упаковку молекул.

Статистическая общая формула триацилглицерина, входящего в состав, например оливкового масла, может иметь следующий вид:



По консистенции такой триацилглицерин будет жидким, так как в нем преобладают ненасыщенные кислоты, имеющие более низкие температуры плавления, чем насыщенные. Доказательством неопределенности жирных кислот является обесцвечивание бромной воды, вызываемое присоединением брома по месту разрыва двойной связи их углеводородной цепи (рис. 47).

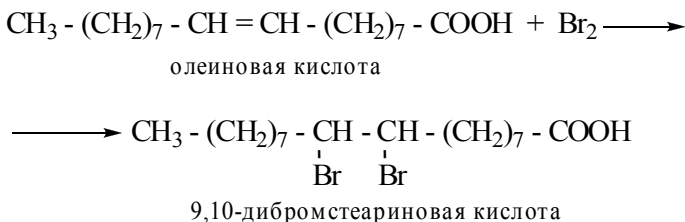


Рис. 47. Качественная реакция на неопределенность жирных кислот

Гидрированием из ненасыщенных жирных кислот получают насыщенные. Гидролизом триглицеридов в щелочной среде по-

лучают натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислот, которые называются *мылами* (рис. 48).

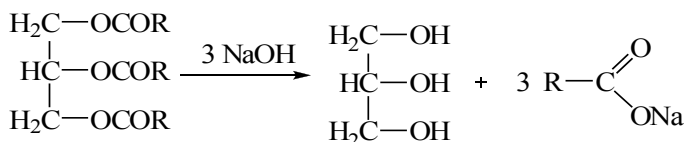


Рис. 48. Получение мыла

Свободные жирные кислоты выделяют из мыла при действии на него концентрированным раствором 2 н H_2SO_4 .

Ароматические карбоновые кислоты. Гомологический ряд ароматических кислот начинается с применяемой в медицинской практике бензойной кислоты, получение которой основано на окислении толуола или других алкилбензолов (рис. 49) различными окислителями: азотной или хромовой кислотами, ди-хроматом калия, перманганатом калия, диоксидом марганца.

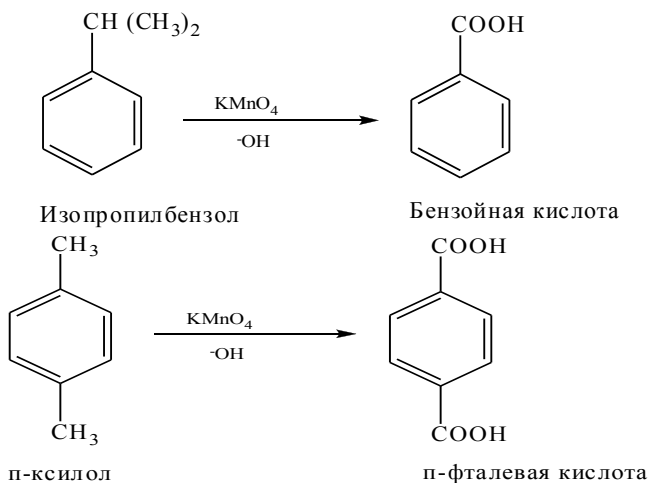


Рис. 49. Окисление алкилбензолов

В промышленных условиях салициловую кислоту получают непосредственным карбоксилированием фенола по реакции Кольбе, производные которой находят широкое применение в медицине в качестве эффективных лекарственных средств. Карбоксилирование фенола проводят диоксидом углерода CO_2 , который является слабым электрофилом и направляется фенольным гидроксилом как ориентантом I рода соответственно в электроноизбыточные орто- или пара- положения фенола (рис. 50). Обычно реакционную способность бензольного ядра в реакциях электрофильного замещения еще более повышают, применяя в качестве исходного сырья не сам фенол, а его соль – фенолят натрия.

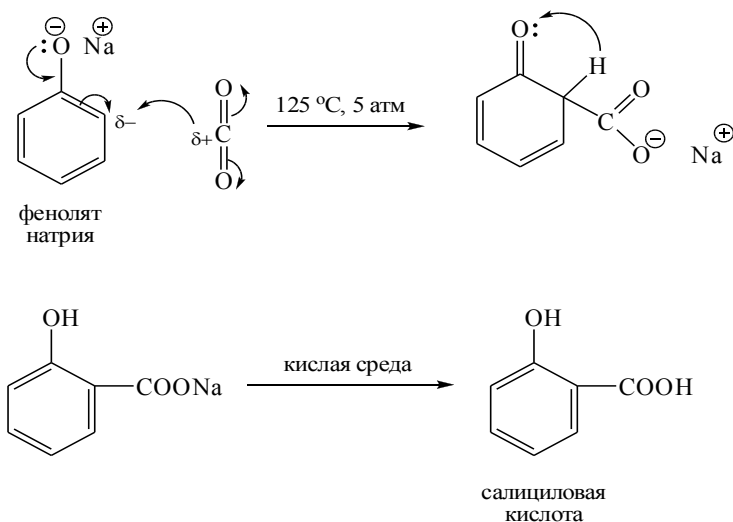


Рис. 50. Синтез салициловой кислоты из фенола

Салициловая кислота или орто-гидроксibenзойная кислота является родоначальником большой группы лекарственных средств, необходимых для нужд фармацевтической промышленности (рис. 51).

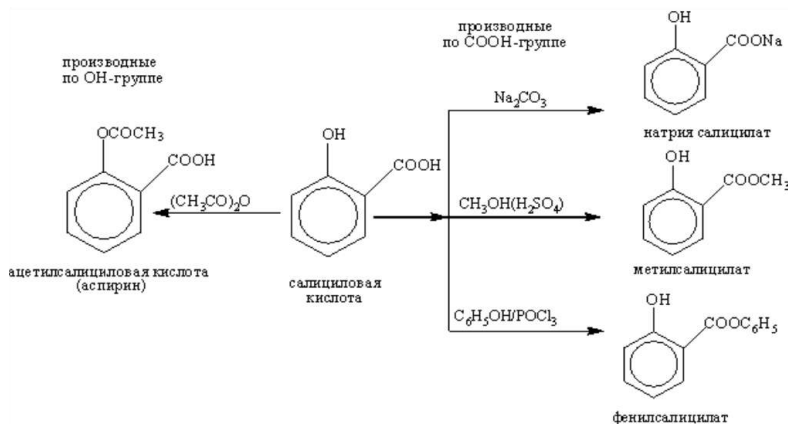


Рис. 51. Синтез производных салициловой кислоты

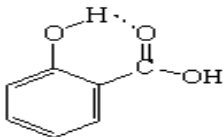
Как видно из рисунка 51, с химической точки зрения салицилаты в основном являются сложноэфирными производными, полученными с использованием обеих функций салициловой кислоты.

Препараты ароматических кислот. Бензойную кислоту применяют наружно в качестве антисептического средства. Натрия бензоат назначают как отхаркивающее средство (в микстурах или внутривенно в виде 15% раствора). Салициловую кислоту назначают в качестве антисептического и кератолитического средства наружно, в виде спиртовых растворов, присыпок (2-5%), мазей и паст (1-10%). Натрия салицилат оказывает противоревматическое, противовоспалительное, болеутоляющее и жаропонижающее действие при приеме внутрь. Аспирин применяют внутрь в качестве противоревматического, противовоспалительного, болеутоляющего и жаропонижающего средства. Фенилсалицилат (салол) используется как антисептическое средство при кишечных заболеваниях. Он примечателен тем, что проходя через кислую среду желудка без гидролитического расщепления, распадается лишь в кишечнике. Именно это качество салола позволяет использовать его в качестве материала для защитных оболочек некоторых лекарств, нестабильных в кислой среде же-

лудка. *Метилсалицилат* применяется как наружное противоревматическое, противовоспалительное и болеутоляющее средство в виде мазей (иногда в смеси с хлороформом и жирными маслами).

Наибольшее применение как лекарственное средство имеет аспирин. Ацилирование уксусным ангидридом фенольной гидроксильной группы салициловой кислоты приводит к образованию аспирина. Карбоксильная группа остается свободной, и она сообщает аспирину кислые свойства. Отсюда рациональное название аспирина – *ацетилсалициловая кислота*. Как сложный эфир, ацетилсалициловая кислота очень легко подвергается гидролизу при кипячении с водой.

Салициловая кислота значительно более сильная, чем бензойная. Это связано с образованием в ней внутримолекулярной водородной связи, которая способствует стабилизации карбоксилат-аниона, и, следовательно, приводит к возрастанию кислотности:



Салициловая кислота подобно другим гидроксикислотам при интенсивном нагревании легко декарбоксилируется с образованием фенола (рис. 52).

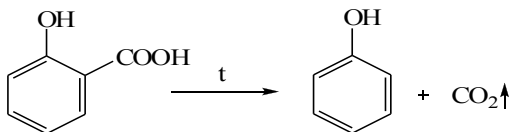


Рис. 52. Декарбоксилирование салициловой кислоты

Двухосновные кислоты содержат две карбоксильные группы в углеводородной цепи:

HOOC-COOH
Щавелевая к-та

HOOC-CH₂-COOH
малоновая к-та

HOOC-CH₂-CH₂-COOH
янтарная к-та

Двухосновные кислоты проявляют все свойства одноосновных, но из-за наличия двух электроноакцепторных карбоксильных групп имеют свои особенности:

1. Индуктивный эффект одной карбоксильной группы, связанный с ее электроноакцепторным влиянием, приводит к увеличению кислотных свойств другой, и в соответствии с ожидаемым сила дикарбоновых кислот (на основании первой константы диссоциации K_1) выше, чем сила уксусной кислоты ($K_A = 1,5 \cdot 10^{-5}$) и уменьшается при увеличении расстояния между двумя карбоксильными группами.

2. Реакции могут идти по одной или по двум карбоксильным группам с получением продуктов полного и неполного замещения:

Соли щавелевой кислоты называются *оксалатами*, малоновой кислоты – малонатами и т.д. Кристаллы оксалата кальция нередко наблюдаются при клиническом исследовании мочи и при микроскопическом исследовании напоминают почтовые конверты. Оксалат кальция не растворяется в CH_3COOH , но в HCl растворяется полностью с образованием щавелевой кислоты и хлорида кальция.

3. Характер превращений, происходящих при нагревании двухосновных кислот (рис. 53), зависит решающим образом от длины цепи, разделяющей карбоксильные группы. Щавелевая, малоновая и алкилмалоновая кислоты при нагревании декарбоксилируются, так как в них у одного углеродного атома содержатся две сильные электроакцепторные группы.

Янтарная и глутаровая кислоты способны при нагревании давать циклические ангидриды, так как образующиеся циклы являются пятичленными, имеют пространственное строение и в силу этого не могут быть напряженными. Фталевая и малеиновая кислоты ведут себя сходным образом, образуя пятичленные циклические ангидриды. Адипиновая и пимелиновая кислоты декарбоксилируются и циклизуются в циклопентанон и циклогексанон соответственно.

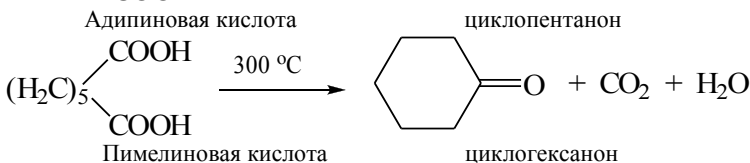
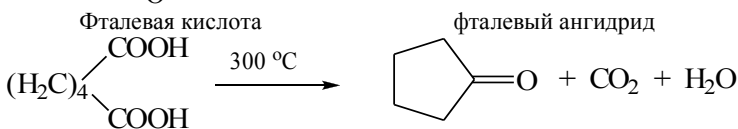
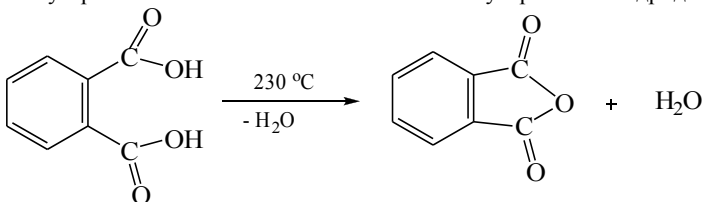
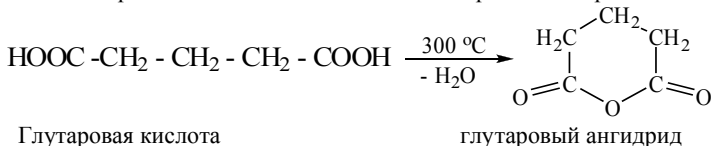
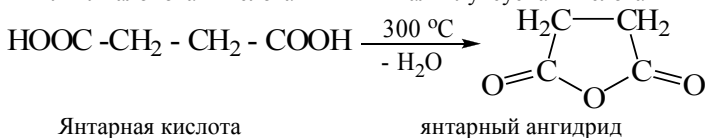
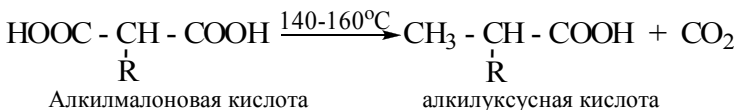
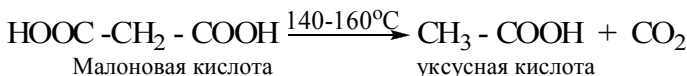
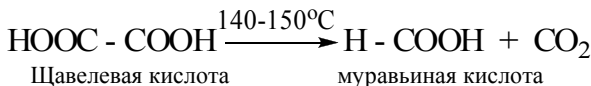
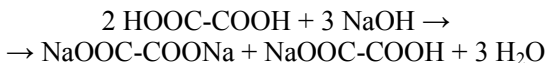


Рис. 53. Поведение дикарбоновых кислот при нагревании

3. В малоновой кислоте атомы водорода метиленовой группы подвижны из-за электроноакцепторного влияния, находящихся в α -положении к ней двух карбоксильных групп. Для того чтобы провести синтез на основе малоновой кислоты с использованием подвижности атомов водорода метиленовой группы, необходимо вначале блокировать или защитить водороды карбоксильных групп, не участвующих во взаимодействии, их этерификацией с получением диэтилового эфира малоновой кислоты – малонowego эфира (рис. 54). При действии на малонowego эфир этилата натрия его нуклеофильная часть (этилат-анион) забирает подвижный протон у метиленовой группы исходного соединения и выделяется в виде этилового спирта, а из малонowego эфира получается натрий малонowego эфира. При взаимодействии последнего с первичными или вторичными алкилгалогенидами в зависимости от цели синтеза при получении различных алкилуксусных кислот получают алкилмалонowego эфир.

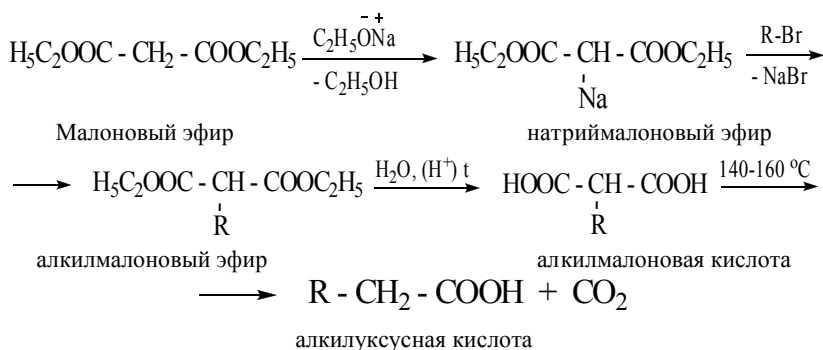


Рис. 54. Синтез алкилуксусной кислоты с малонowego эфиром

Полученный алкилмалонowego эфир подвергают гидролизу для снятия блокирующих групп с получением алкилмалоновой кислоты, которая при нагревании декарбоксилируется и дает алкилуксусную кислоту.

Реакции с малоновым эфиром также важны для синтеза дикарбоновых кислот (RBr – галогензамещенный эфир), ненасыщенных кислот (RBr – ненасыщенный галогенид, лучше всего аллилгалогенид) и β -кетокислот (RBr – ацилхлорид). При получении диалкилуксусных кислот вторая алкильная группа вводится с большим трудом по сравнению с первой, особенно в тех случаях, когда алкильные группы являются объемистыми (рис. 55).



Рис. 55. Синтез диалкилуксусной кислоты с алкилмалоновым эфиром

Кислоты, в которых две карбоксильные группы разделены цепью из шести и более углеродных атомов ($n > 5$), в большинстве случаев не обладают какими-либо специфическими свойствами. В этих случаях свойства карбоксильных групп более или менее независимы друг от друга.

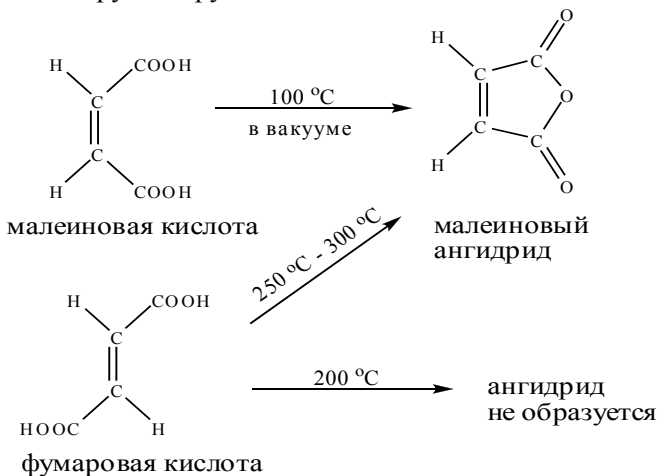


Рис. 56. Различие в реакциях геометрических изомеров

Непредельные двухосновные кислоты. Различия между фумаровой и малеиновой кислотами, являющиеся транс- и цис-изомерами, представлены на рисунке 56.

Транс-изомеры более устойчивы, чем цис-изомеры и они имеют различные физические и химические свойства. Так, из малеиновой кислоты с т. пл. 130 °С при нагревании образуется циклический ангидрид, в то время как при этих условиях и даже при нагревании до 200 °С фумаровая кислота (т. пл. 287 °С) не изменяется, но при более высокой температуре (250-300 °С) она переходит вначале в малеиновую кислоту, а затем образует малеиновый ангидрид.

12

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА. ГИДРОЛИЗ И АММОНОЛИЗ СЛОЖНОЭФИРНОЙ СВЯЗИ. ХЛОРИРОВАНИЕ И ДЕГИДРАТАЦИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Классическим способом получения сложных эфиров является реакция этерификации, т.е. взаимодействие карбоновой кислоты со спиртом. Реакция этерификации протекает по механизму присоединения-отщепления или нуклеофильного замещения (S_N), рис. 57.

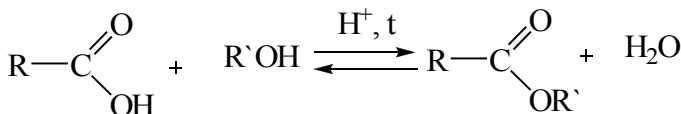


Рис. 57. Реакция этерификации

Реакция катализируется кислотами и является обратимой. Это означает, что полученный сложный эфир под действием воды способен гидролизоваться до исходных соединений – кислоты и спирта.

Реакция этерификации проводится в присутствии сильных минеральных кислот, таких как концентрированная H_2SO_4 и газообразный HCl . Это объясняется тем, что электрофильность атома углерода в карбоксильной группе, вызванная поляризацией π -связи, понижена за счет +M- эффекта OH-группы. Поэто-

му реакции со слабыми нуклеофильными реагентами, к которым относится спирт, катализируются сильными кислотами. Функцией катализатора является повышение электрофильности атома углерода карбоксильной группы путем протонирования карбонильного атома кислорода и образования карбкатиона (1) (рис. 58). Вследствие взаимодействия этилового спирта за счет неподеленной пары электронов атома кислорода с карбкатионом (1) возникает промежуточное соединение (2), несущее положительный заряд на атоме кислорода. Это соединение находится в равновесии со своим изомером (3). Стабилизация заряженного соединения осуществляется путём отщепления молекулы H_2O и возврата H^+ (кислотного катализатора).

Таким образом, этилацетат получается при этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом в результате замещения в карбоксильной группе гидроксид-иона на этоксид-ион (нуклеофильное замещение).

Нужно помнить, что в уравнении общего вида «выделение» H_2O записывается таким образом, что гидроксил «берется» от кислоты, а водород от спирта.

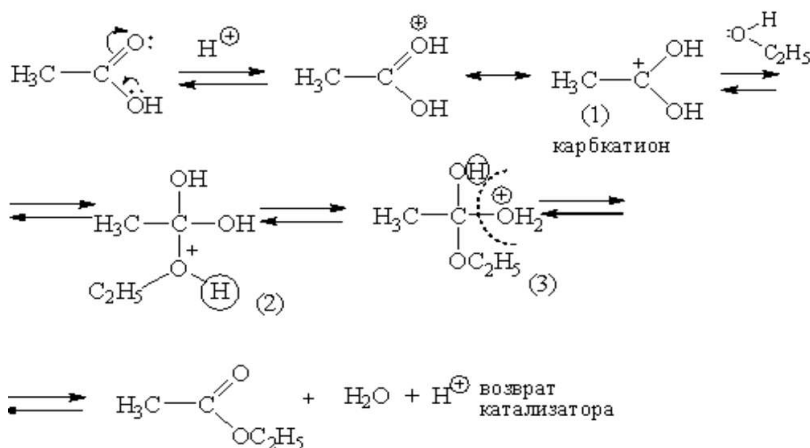


Рис. 58. Получение этилацетата

Термодинамика реакции. Стадией, определяющей скорость реакции, является взаимодействие спирта с карбокатионом. Поэтому существенное значение имеет строение молекулы спирта. При наличии объемных радикалов могут возникнуть пространственные затруднения при подходе к карбокатиону, например у третичного бутилового спирта $(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$. Действительно, при переходе от первичного к вторичному и третичному спиртам скорость реакции этерификации резко снижается, константы равновесия реакции этерификации третичных спиртов и фенолов очень малы: от 0,005 до 0,001, что при стехиометрическом соотношении исходных реагентов дает равновесную степень конверсии всего 6-10%, в то время как для первичных спиртов с прямой цепью при жидкофазной этерификации их уксусной кислотой константа равновесия равна 4.0-4.5 при степени конверсии 66-68%. Вследствие этого третичные спирты и фенолы этерифицируют обычно не свободными кислотами, а более активными хлорангидридами и ангидридами.

Влияние строения карбоновой кислоты на равновесие этерификации менее значительно и противоположно влиянию спирта. В этом случае с удлинением и разветвлением углеводной цепи в молекуле кислоты константа равновесия повышается. Так, для тризамещенных уксусных кислот при взаимодействии с первичными насыщенными спиртами в жидкой фазе она достигает 8-10, что наблюдается и для ароматических кислот.

Для повышения степени конверсии исходных реагентов в сложный эфир имеются различные методы.

При жидкофазных реакциях наиболее эффективно отгонять из реакционной массы воду или эфир по мере их образования.

В обратном процессе – при гидролизе сложных эфиров – для увеличения степени конверсии необходимы другие условия, а именно проведение реакции в избытке воды.

Основы кинетики. Строение спирта влияет на скорость реакции таким же образом, как на ее равновесие, т.е. с удлине-

нием и разветвлением алкильной группы скорость реакции снижается. Особенно медленно этерифицируются третичные спирты и фенолы: для них скорость реакции примерно в 100 раз меньше, чем для первичных спиртов. Вторичные спиртовые группы этерифицируются в 6-10 раз медленнее первичных. Структурные изменения в молекуле карбоновой кислоты влияют на скорость этерификации противоположно их влиянию на равновесие. Так, разветвление и удлинение углеродной цепи карбоновой кислоты, которое ведет к увеличению константы равновесия, снижает скорость реакции. Особенно медленно реагируют тризамещенные уксусные и ароматические кислоты: скорость их этерификации в 40-100 раз меньше, чем для уксусной кислоты. Наоборот, муравьиная кислота обладает самой высокой реакционной способностью.

Технология синтеза эфиров карбоновых кислот. Сложные эфиры низших карбоновых кислот представляют собой жидкости, обладающие большей частью фруктовым или фруктово-ягодным запахом. Благодаря этому некоторые из них используются в пищевой промышленности для приготовления искусственных фруктовых эссенций и пр. В воде сложные эфиры растворяются ограниченно. Сложные эфиры карбоновых кислот имеют важное практическое значение в качестве растворителей, в том числе нитрата и ацетата целлюлозы, синтетических и природных смол, в лакокрасочной и других отраслях промышленности. Растворителями служат сложные эфиры более доступных и дешевых кислот и спиртов, прежде всего, эфиры уксусной кислоты и низших спиртов. Все эти эфиры бесцветны и малорастворимы в воде, обладают большей частью фруктовым или фруктово-ягодным запахом. Их недостатки – значительная горючесть и взрывоопасность. Высококипящие эфиры высших карбоновых кислот применяются как пластификаторы. Некоторые эфиры являются полупродуктами для различных синтезов.

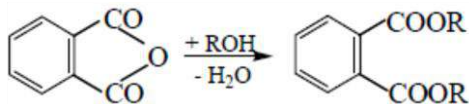
В таблице 11 представлены сложные эфиры низших карбоновых кислот, имеющие промышленное значение.

Таблица 11

Сложные эфиры, имеющие промышленное значение

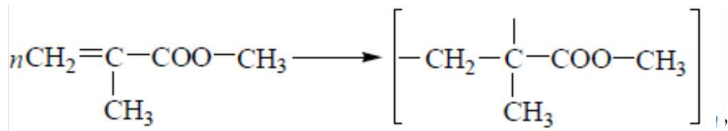
Сложный эфир	Темп. кип. при 760 мм рт.ст.	Сложный эфир	Темп. кип. при 760 мм рт.ст.
<i>Эфиры муравьиной кислоты</i>		<i>Эфиры пропионовой кислоты</i>	
Метилформиат	31.8	Метилпропионат	79.9
Этилформиат	54.3	Этилпропионат	99.1
Изопропилформиат	71.3	Изопропилпропионат	111.3
<i>n</i> -Бутилформиат		<i>n</i> -бутилпропионат	146.8
<i>Эфиры уксусной кислоты</i>		<i>Эфиры <i>n</i>-масляной кислоты</i>	
Метилацетат	57.1	Метил- <i>n</i> -бутират	102.3
Этилацетат	77.1	Этил- <i>n</i> -бутират	121.3
Изопропилацетат	88.4	<i>n</i> -Бутил- <i>n</i> -бутират	166.4
<i>n</i> -Бутилацетат	126.5	<i>втор</i> - Бутилацетат	156.9
<i>втор</i> -Бутилацетат	112.4	Изобутил- <i>n</i> -бутират	185.0
Изобутилацетат	116.5	рат	184.5
<i>трет</i> -Бутилацетат	95-96	<i>n</i> -Амил- <i>n</i> -бутират	
<i>n</i> -Амилацетат	148.0	Изоамил- <i>n</i> -бутират	
<i>втор</i> -Амилацетат	125-140	<i>Эфиры изомасляной кислоты</i>	
		Метилизобутират	92.6
		Этилизобутират	111.7
		Изопропилизобутират	120.8
		рат	148.7
		Изобутилизобутират	

Как пластификаторы, наибольшее значение имеют сложные эфиры фталевой кислоты, получаемые из фталевого ангидрида и спиртов C₄-C₈, особенно из изооктанола и 2-этилгексанола по схеме:



Сложные эфиры ненасыщенных кислот и спиртов, ввиду наличия в них двойных связей, способны к полимеризации с образованием ценных продуктов. Важное значение имеют эфиры акриловой и метакриловой кислот, особенно *метилметакрилат*

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ (температура кипения $100,3^\circ\text{C}$). При полимеризации он дает полиметилметакрилат (органическое стекло, или плексиглас):



широко используемый для изготовления изделий бытового и технического назначения. Эфиры акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ образуют полимеры с низкой температурой размягчения, поэтому их применяют в виде сополимеров.

Для получения полиэтилентерефталата, применяемого для выработки важного синтетического волокна (терилен, или лавсан), используют диметилловый эфир терефталевой кислоты (т. пл. $140-141^\circ\text{C}$), (рис 59):

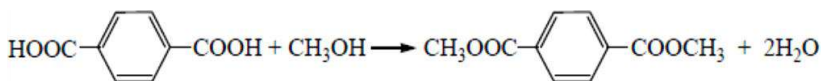
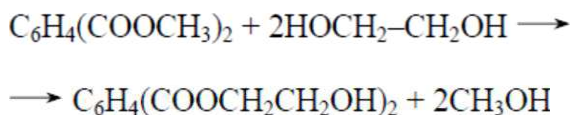


Рис. 59. Синтез диметилового эфира терефталевой кислоты

Для получения полимера подвергают диметилтерефталат алкоголизу этиленгликолем:



и затем поликонденсации.

Технология процесса. Технологические процессы синтеза сложных эфиров можно разделить на две главные группы:

1. Жидкофазные процессы – некаталитические или гомогенно-каталитические, в которых химическая реакция в той или иной мере совмещена с процессом разделения;

2. Гетерогенно-каталитические реакции в жидкой или газовой фазе, осуществляемые в проточных аппаратах без совмещения с разделительными процессами.

Процессы первой группы являются традиционными и наиболее распространенными в технологии этерификации. Их суть состоит в том, чтобы возможно полнее осуществить обратимый синтез сложного эфира, сдвигая равновесие за счет отгонки летучих продуктов (вода, сложный эфир или их азеотропная смесь). В этом отношении кислоты, спирты и их эфиры подразделяют на четыре вида.

1. Высококипящие эфиры малолетучих кислот и спиртов. К ним относятся эфиры двухосновных кислот, а также эфиры монокарбоновых кислот C_4 - C_5 и выше с гликолями, глицерином или высшими одноатомными спиртами. В такой смеси наиболее летучим компонентом является вода, и ее отгоняют по мере образования без существенной примеси исходных веществ или эфира. Чтобы облегчить испарение воды, можно продувать реакционную массу инертным газом или вести отгонку в вакууме.

2. Высококипящие эфиры достаточно летучих кислот или спиртов. При получении эфиров высших кислот со спиртами C_1 - C_8 , а также эфиров уксусной и муравьиной кислот с гликолями и глицерином отгоняют воду из реакционной массы вместе с летучим исходным реагентом. Бутанолы и высшие спирты образуют с водой азеотропные смеси, которые при конденсации разделяются на два слоя. Возвращая спирт на этерификацию и отводя водный (нижний) слой, можно достичь высокой степени конверсии. Когда конденсат гомогенный, нередко добавляют вещества (бензол, дихлорэтан), образующие с водой легкокипящие азеотропные смеси. Вода удаляется с ними, причем азеотропная добавка после конденсации паров и отделения от воды возвращается в реактор. При получении эфиров метанола и этанола этот прием непригоден, и воду отгоняют вместе с избытком спирта; водный спирт затем подвергают ректификации.

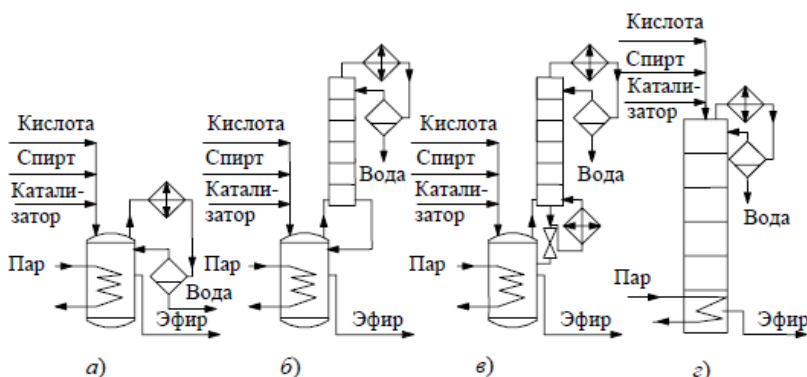
3. Сложные эфиры средней летучести, дающие с водой (или с водой и спиртом) азеотропные смеси, в которых в мольном отношении вода преобладает над эфиром. К таким эфирам принадлежат бутил- и пентилацетаты. Наиболее низкокипящая из азеотропных смесей, образующихся в этих системах, состоит из эфира, спирта и воды. В случае бутилацетата смесь содержит 35,5% (мас.) эфира и 37,3% (мас.) воды, что равноценно их мольному отношению $\approx 1:7$. Это означает, что с азеотропной смесью уходит большое количество воды, и реакционная масса непрерывно обогащается эфиром. При конденсации отгоняющихся паров происходит разделение на два слоя – водный и органический. Последний содержит эфир и спирт, которые возвращаются в реактор.

4. Легколетучие сложные эфиры, дающие со спиртом и водой тройные азеотропные смеси, в которых в мольном отношении эфир преобладает над водой. Так, этилацетат, этанол и вода образуют азеотропную смесь (температура кипения 70,3 °C), содержащую 83,2% (мас.) эфира и 7,8% (мас.) воды, что соответствует их мольному отношению 2,4:1. При отгонке такой смеси реакционная масса все более обогащается водой. Следовательно, в этом случае сложный эфир получается в виде дистиллята, отгоняемого из реактора вместе с некоторым количеством воды и спирта.

Благодаря отгонке летучего вещества исходные реагенты можно использовать в соотношении, близком к стехиометрическому, но при получении полных эфиров чаще стараются достичь высокой степени конверсии кислоты за счет применения некоторого избытка спирта, зависящего от его уноса с отгоняемым продуктом реакции. Количество катализатора составляет $\approx 0,1\%$, что позволяет осуществить процесс за 2-6 ч. При некаталитической реакции та же продолжительность реакции достигается за счет использования более высоких температур.

Процесс этерификации, совмещенный с отгонкой, можно осуществлять периодическим или непрерывным способом; наибольшее применение имеет последний. Основные варианты

оформления реакционных узлов непрерывной этерификации изображены на рисунке 60. Первые три имеют реакторы-эфиризаторы (кубы) достаточно большой емкости, обогреваемые паром через рубашку или змеевики. Жидкость в реакторе находится в состоянии кипения (или испарения из нее летучего компонента), и при непрерывной подаче исходных веществ и отгонке летучего продукта протекает химическое превращение. Узлы *а*, *б* и *в* различаются лишь эффективностью систем разделения: в первой имеется только обратный конденсатор, во второй – дефлегмирующая колонка, в третьей – ректификационная колонна с собственным кипятильником, что позволяет увеличить флегмовое число и эффективность разделения.



а – куб с конденсатором; *б* – куб с дефлегмирующей колонной;
в – куб с ректификационной колонной; *г* – реактор типа тарельчатой колонны

Рис. 60. Реакционные узлы для жидкофазных процессов этерификации, совмещенных с отгонкой азеотропной смеси

Соответственно, каждую из этих схем целесообразно применять при большом, среднем или малом различии в летучестях кубовой жидкости, остающейся в реакторе, и отгона, удаляемого из реакционной массы. Эти три схемы пригодны в тех же случаях и для периодических процессов этерификации, причем схемы изображены для систем, в которых эфир остается в кубе, а

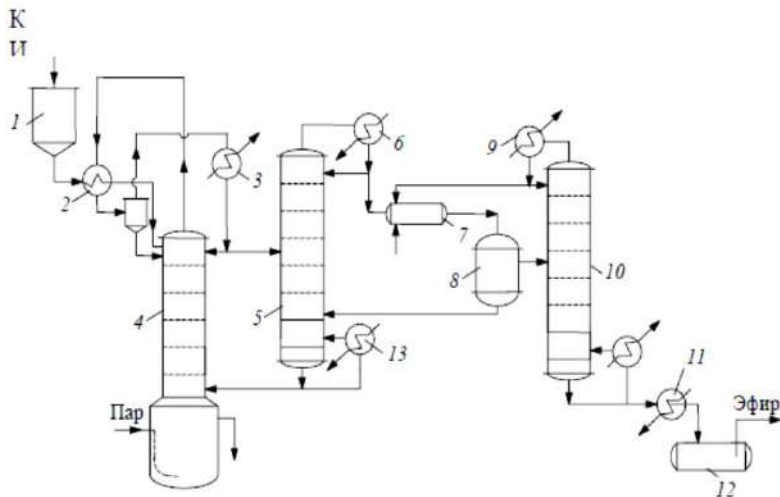
летучим компонентом является азеотропная смесь воды и эфира, которая разделяется в сепараторах на два слоя (воду выводят из системы).

При непрерывной этерификации (схемы *а*, *б* и *в*) кубы будут работать удовлетворительно лишь при высокой скорости химической реакции, иначе полнота превращения или производительность реактора будут слишком низкими. Поэтому для непрерывных процессов часто применяют последовательность (каскад) эфиризаторов с перетоком кубовой жидкости из одного реактора в другой, но с соответствующей разделительной системой при каждом эфиризаторе. Другое решение состоит в применении эфиризатора типа тарельчатой колонны (схема *г*). Каждая тарелка, имеющая слой жидкости высотой 0,5-1,0 м, играет роль отдельного реактора, причем жидкость перетекает по колонне сверху вниз и находится на каждой тарелке в состоянии кипения, что обеспечивает совмещение химической реакции с ректификацией. Катализатор и менее летучий реагент (обычно кислота) подают на одну из верхних тарелок, а второй реагент – в определенное место по высоте колонны, соответствующее летучести реагента, причем жидкость и пар движутся противотоком. Такой узел особенно удобен для использования при сравнительно медленных химических реакциях (обычных при этерификации с невысокой концентрацией катализатора) и при небольшом различии в летучести отгона и кубового остатка.

В качестве типичного примера рассмотрим технологическую схему непрерывного производства легкокипящего эфира – этилацетата, изображенную на рисунке 61.

Из напорного бака *1* исходная смесь реагентов, содержащая уксусную кислоту, этанол и серную кислоту в качестве катализатора, непрерывно поступает на реакцию через расходомер. Она вначале проходит теплообменник *2*, в котором нагревается за счет паров, выходящих из реакционной колонны, и затем поступает на верхнюю тарелку эфиризатора *4*. Благодаря обогреву куба колонны острым паром образующийся этилацетат вместе с

парами спирта и воды отгоняется из колонны, а жидкость при движении вниз по тарелкам обогащается водой.



1 – напорный бак; 2 – теплообменник; 3 – конденсатор; 4 – эфиризатор;
5, 10 – ректификационные колонны; 6, 9 – конденсаторы-дефлегматоры;
7 – смеситель; 8 – сепаратор; 11 – холодильник; 12 – сборник; 13 – кипятильник

Рис. 61. Технологическая схема непрерывного производства этилацетата

Время пребывания реакционной массы в эфиризаторе и соотношение исходных реагентов подбирают такими, чтобы кубовая жидкость содержала только небольшое количество непрореагировавшей уксусной кислоты (в ней остается также вся серная кислота). Эту жидкость выводят из куба и после нейтрализации отводят в канализацию. Пары, выходящие с верха реактора, содержат $\approx 70\%$ спирта и 20% эфира. Они направляются на охлаждение и конденсацию вначале в теплообменник 2, где нагревают смесь исходных реагентов, а затем – в конденсатор 3. Конденсат из аппарата 2 и часть конденсата из аппарата 3 возвращают на верхнюю тарелку реактора 4. Остальное его количество попадает в ректификационную колонну 5, предназначенную для от-

деления азеотропной смеси от водного спирта. Куб колонны 5 обогревается при помощи кипятильника 13, а флегму создают в аппарате 6, из которого часть конденсата возвращают на орошение. Кубовая жидкость колонны 5 состоит из спирта (большая часть) и воды. Она отводится из колонны и поступает на одну из нижних тарелок эфиризатора 4, чтобы обеспечить достаточное количество спирта в нижней части этой колонны и добиться более полной конверсии уксусной кислоты.

Пары из колонны 5 конденсируются в аппарате 6, откуда часть конденсата идет на орошение, а остальное количество поступает в смеситель 7, где разбавляется примерно равным объемом воды (без этого конденсат не расслоится, так как вода довольно хорошо растворима в смеси эфира со спиртом). Образовавшаяся эмульсия разделяется в сепараторе 8 непрерывного действия на два слоя – верхний, содержащий эфир с растворенным в нем спиртом и водой, и нижний, представляющий собой водный раствор спирта и эфира. нижний слой возвращают на одну из средних тарелок колонны 5.

Эфир-сырец из сепаратора 8 направляют на очистку от воды и спирта. Ее проводят в ректификационной колонне 10 путем отгонки низкокипящей тройной азеотропной смеси эфира, спирта и воды. Часть этой смеси после конденсатора 9 идет на орошение колонны 10, а остальное количество возвращается в смеситель 7. Этилацетат отводят из куба колонны 10 и после охлаждения в холодильнике 11 его направляют в сборник 12.

Некоторые эфиры получают по технологии, существенно отличающейся от описанной. Так, диметилтерефталат производят из высокоплавкой и малорастворимой терефталевой кислоты и метанола под давлением при 250-270 °С без катализаторов (во избежание осмоления продукта и необходимости его очистки от катализатора). Реактором служит аппарат с мешалкой, из которого смесь эфира, избыточного метанола и воды поступает на разделение с последующей рециркуляцией спирта. При получении диалкилфталатных пластификаторов из фталевого ангидрида и спиртов C₄-C₈ важную роль играет природа катализатора.

Применение кислот делает необходимой нейтрализацию и промывку продукта, ведет к потемнению продукта, что ухудшает его потребительские свойства. Это привело к замене кислот на TiO_2 и $\text{Ti}(\text{OR})_4$.

Процесс осуществляют периодически или непрерывно в две стадии: первую, быструю реакцию введения одной алкильной группы проводят в реакторе с мешалкой, куда подают спирт и твердый или предварительно расплавленный фталевый ангидрид. Вторая, медленная стадия этерификации реализована в эфиризаторе типа тарельчатой колонны (рис. 60, з). При этом для синтеза октиловых эфиров иногда рекомендуется посторонний азеотропообразователь; в других схемах он отсутствует, а воду отгоняют в виде азеотропной смеси с избытком октиловых спиртов.

Этерификация при гетерогенном катализе. При катализе протонными кислотами обязательна последующая стадия нейтрализации продукта. В большинстве случаев эфир остается в кубе, и после нейтрализации кислоты необходима промывка эфира и т.д. Все это ведет к повышенному расходу реагентов, потере эфира и образованию сточных вод. В связи с этим получил распространение гетерогенный катализ этерификации, особенно с помощью сульфокатионитов, применяемых при температуре синтеза до 150-160 °С.

Этерификацию при катализе сульфокатионитом ведут в колонном реакторе со сплошным слоем катализатора, так как отсутствие теплового эффекта делает теплообменные устройства ненужными. Реакция протекает в жидкой фазе, причем при синтезе эфиров низших спиртов для повышения степени конверсии кислоты применяют избыток спирта.

При катализе сульфокатионитами осуществим и синтез сложных эфиров из олефинов. Так, *втор*-бутилацетат получают из *n*-бутена и уксусной кислоты при 110-120 °С и 1,5-2,5 МПа на сульфокатионите с селективностью 100%. В этом случае возможно применение и гетерогенных катализаторов кислотного типа, когда оба реагента находятся в газовой фазе. Например,

изопропилацетат получают из пропилена и уксусной кислоты при 120-160 °С и 0,7-1,2 МПа с селективностью 100%.

Гидролиз сложноэфирной связи (как обратный процесс этерификации) и аммонолиз протекают также по механизму нуклеофильного замещения (S_N) этоксид-иона на ^-OH или NH_2^- анионы (рис. 62).

Гидролиз протекает обязательно в присутствии катализатора (кислого или щелочного), так как уходящий этоксид-ион менее стабилен, чем гидроксид-ион. Реакция аммонолиза проводится практически без катализатора вследствие того, что уходящий этоксид-ион несколько более стабилен, чем NH_2^- -анион.

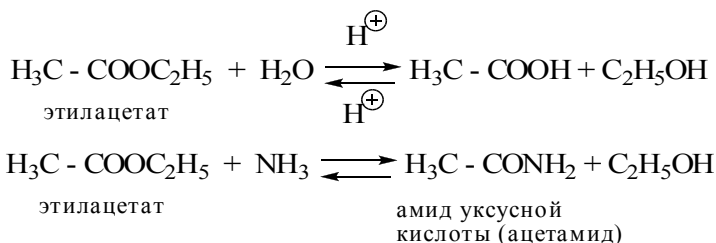


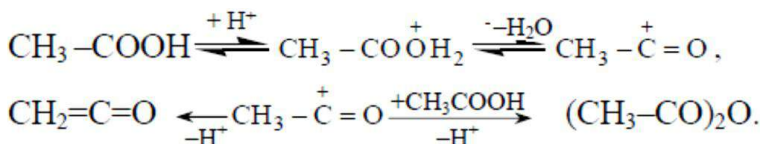
Рис. 62. Гидролиз и аммонолиз этилацетата

Дегидратация карбоновых кислот. Этот процесс занимает несколько особое положение по сравнению с другими реакциями дегидратации. В данном случае продуктами внутри- и межмолекулярной дегидратации являются кетен и уксусный ангидрид соответственно:



Эти реакции эндотермичны, и их равновесие смещается вправо только при высокой температуре: 500-600 °С в случае образования ангидрида и 700 °С в случае образования кетена. При образовании кетена на равновесное превращение положительно

влияет и пониженное давление. Обе реакции протекают в присутствии гетерогенных катализаторов кислотного типа (фосфаты и бораты металлов) или паров фосфорной кислоты, которую можно вводить в исходную смесь в виде эфиров, легко гидролизующихся в свободную кислоту. Механизм реакции в общем подобен другим процессам дегидратации:

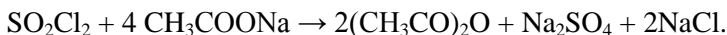


Кетен – газ с резким запахом, конденсирующийся в жидкость при -41°C . Обладает высокой реакционной способностью, взаимодействуя с различными веществами с образованием уксусной кислоты и ее производных. В частности, с уксусной кислотой кетен дает уксусный ангидрид:



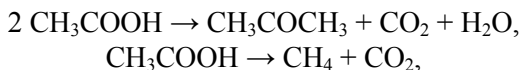
Уксусный ангидрид представляет собой жидкость с резким запахом (т. к. 141°C). Он является важным продуктом органического синтеза, широко применяемым в качестве ацетилирующего средства при синтезах эфиров уксусной кислоты, трудно получаемых другими путями, – ацетатов фенолов, ацетатов третичных спиртов и особенно ацетата целлюлозы и ацетатного волокна.

Уксусный ангидрид раньше получали хлорным методом – из сульфурилхлорида и ацетата натрия:



Ввиду большого расхода реагентов и образования отходов солей этот способ был вытеснен дегидратацией уксусной кислоты. Последнюю можно осуществить двумя путями: межмолеку-

лярной дегидратацией или через промежуточное образование кетена. В обоих случаях получаемая газовая смесь содержит очень реакционноспособные уксусный ангидрид или кетен и воду, которые могут легко превращаться при охлаждении обратно в уксусную кислоту. Поэтому надо отделить воду из реакционных газов так, чтобы она не успела прореагировать с кетеном или уксусным ангидридом. При прямом синтезе уксусного ангидрида это достигается быстрым охлаждением реакционного газа с введением азеотропной добавки (этилацетат), которая вместе с водой отделяется от конденсата, разделяемого далее на уксусный ангидрид и уксусную кислоту. При способе с промежуточным образованием кетена быстро охлаждают реакционные газы до 0 °С, и из них конденсируются непревращенная уксусная кислота и вода. Остаточный газ пропускают через колонну, орошаемую уксусной кислотой, где образуется уксусный ангидрид. Побочно при этих реакциях получают ацетон и метан:



но выход уксусного ангидрида достаточно высок (90%).

13

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ СУБСТАНЦИЙ ИЗ ПРОМЫШЛЕННО ЗНАЧИМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Обеспечение населения Казахстана медикаментами отечественного производства является одним из основных приоритетов социально-экономической политики правительства РК, а также действующей государственной программы импортозамещения и увеличения собственных лекарственных средств до 40-50% к 2014 году (Постановление Правительства РК № 302 от 14.04.2010 г.).

Успешное решение этой задачи тесно связано с освоением природных богатств страны для развития отечественного фармацевтического производства. В Казахстане до настоящего времени спрос здравоохранения на лекарственные препараты почти на 94% покрывается за счет импорта. Таким образом, потребности по Республике Казахстан в новых оригинальных отечественных лекарственных препаратах растительного происхождения велики в связи с их острой дефицитностью из-за их отсутствия на фармацевтическом рынке Казахстана. В то же время обширный источник получения лекарственных средств – дикорастущая флора Казахстана, включающая в себя свыше 5 тысяч видов, – используется всего на 2%, а в мировой практике этот показатель достигает 50%.

Совместимость растительных лекарственных средств с физиологическими системами организма в силу их подобия способна целенаправленно индуцировать и мобилизовать его защитные ресурсы, что на практике реализует принцип «лечить организм,

а не болезнь». Преимущество растительных лекарственных препаратов заключается в мягкости и комплексности их терапевтического действия, малой токсичности, отсутствии кумулятивного эффекта, привыкания, редком индуцировании аллергических реакций, что особенно важно в случае заболеваний, требующих длительного лечения.

Для решения указанной глобальной государственной проблемы необходимо осуществить отбор наиболее перспективных видов лекарственных растений с учетом их биоактивности, сырьевых ресурсов на территории Казахстана, условий культивирования, степени сложности технологических процессов производства фитопрепаратов на их основе, исходя из экономических и экологических расчетов.

При производстве растительных субстанций, выделяемых в виде сухих экстрактов из растительного сырья, определяющими факторами являются продолжительность экстракций и их число, обеспечивающие полноту извлечения биологически активных веществ (БАВ) из сырья, а в равновесных способах – равновесие в системе твердое тело-жидкость. Продолжительность экстракций зависит от ряда факторов, основными из которых являются размер частиц сырья, температура, природа и объем используемого растворителя.

Для определения степени измельчения растительного сырья проводят ситовой анализ с помощью сит, используемых для анализа лекарственного сырья по общепринятым методикам, изложенным в Государственной фармакопее Республики Казахстан, как правило, до 3 мм. При этом в исходном сырье сохраняется его клеточная структура, а при экстракции преобладают диффузионные процессы и полученный экстракт содержит меньше механических примесей и легче очищается. При экстракции растительного сырья вначале происходит его смачивание и набухание, затем извлечение методом экстракции различными растворителями – экстрагентами (таблица 3) экстрагируемых веществ, представляющих собой комплексы БАВ, относящихся к различным классам органических соединений. Настаивание сырья с растворителем проводится до уравнивания количества веществ,

переходящих из сырья в экстрагент и из полученного экстракта обратно в сырьё в единицу времени, т.е. до достижения динамического равновесия между ними.

В зависимости от того, какие вещества (гидрофобные или гидрофильные) необходимо извлечь, используют растворители или экстрагенты, отличающиеся по полярности. Например, наиболее приемлемыми растворителями, обеспечивающими максимальное извлечение полифенолов и, как правило, других БАВ из растительного сырья, являются гидрофильные растворители, такие как спирт, ацетон и их водные растворы в различных концентрациях. Именно поэтому эти растворители очень часто используются в качестве экстрагентов для получения лекарственных субстанций в виде сухих экстрактов из исследуемых объектов. Выбор экстрагентов осуществляется экспериментально и во всех вариантах процесса экстракции параметром оптимизации служит количественная оценка выделяемой субстанции или действующих веществ в ней, если это однозначно установлено для исследуемого лекарственного растительного объекта. При этом для всех серий опытов эксперимента изменяется лишь природа взятых экстрагентов, все остальные параметры экстракции (масса сырья, соотношение сырья и экстрагента, время и температура экстракции) должны быть постоянны, (табл. 12). После экстрагирования полученный экстракт фильтруют, отгоняют досуха и выделяют субстанцию в виде сухого экстракта.

Таблица 12

Определение оптимального экстрагента для экстракции растительного сырья

Масса сырья, г	Растворители (экстрагенты)	Температура экстракции, °C	Время экстракции, час	V ₁ , мл	V ₂ , мл	Количество сухого экстракта (субстанции)
1	2	3	4	5	6	7
Const	Ацетон	Const	Const	Const	?	?
Const	Водные растворы ацетона (30, 50, 70 %)	Const	Const	Const	?	?
Const	Спирт	Const	Const	Const	?	?

1	2	3	4	5	6	7
Const	Водные растворы спирта (30, 50, 70 %)	Const	Const	Const	?	?
Const	Вода	Const	Const	Const	?	?
*Прим.: m – масса сырья, V ₁ – объём экстрагента, V ₂ – объём отфильтрованного экстракта						

Установив природу экстрагента, являющегося подходящим для извлечения максимального количества субстанции из исследуемого вида растительного сырья, далее переходят к следующему этапу оптимизации технологии ее извлечения, а именно выяснения *оптимального соотношения сырья и выбранного в эксперименте экстрагента*. Известно, что движущей силой массопереноса является разность концентраций веществ внутри и вне растительной клетки. Очевидно, что при неизменном количестве растительного материала, чем больше экстрагента будет участвовать в экстракционном процессе, тем больше вещества будет растворено и вынесено за пределы клетки в межклеточное пространство.

Вместе с тем, увеличение количества экстрагента приведет к уменьшению концентрации БАВ в экстракте, поэтому оно не может быть бесконечным. В силу этого, при определении оптимального объема выбранного экстрагента, изменяют соотношение сырья и экстрагента в широком интервале, например от 1:4 до 1:12. При этом постоянными факторами процесса экстракции были: масса сырья, время экстракции и температура 20-23 °C (таблица 13).

Таблица 13

Определение оптимального соотношения сырья и экстрагента

Масса сырья, г	Время экстракции, час	Температура экстракции, °C	V ₁ , мл	V ₂ , мл	Количество субстанции
Const	Const	Const	1:4	?	?
Const	Const	Const	1:6	?	?
Const	Const	Const	1:8	?	?
Const	Const	Const	1:10	?	?
Const	Const	Const	1:12	?	?
*Прим.: m – масса сырья, V ₁ – объём экстрагента, V ₂ – объём отфильтрованного экстракта					

Определение времени экстракции. Известно, что на первой стадии экстрагирование из обезвоженного сырья с клеточной структурой начинается с проникновения экстрагента в материал, смачивания веществ, находящихся внутри клетки, растворения и десорбции их. Далее следует молекулярный перенос растворенных веществ вначале в экстрагент, находящийся в межклеточном пространстве, затем в экстрагент, заполняющий микро- и макротрещины, и, наконец, на поверхность кусочков материала. В связи с этим, дальнейшим этапом является установление оптимального времени экстракции, необходимое для максимального извлечения субстанции из сырья и оно так же варьируется в определенных пределах при постоянстве других параметров экстракции (табл. 14).

Таблица 14

Определение времени экстракции

Масса сырья, г	Температура экстракции, °С	Время экстракции, час	V ₁ , мл	V ₂ , мл	Количество полученного сухого экстракта (субстанции)
Const	Const	5	Const	?	?
Const	Const	7	Const	?	?
Const	Const	12	Const	?	?
Const	Const	24	Const	?	?
Const	Const	48	Const	?	?
Const	Const	72	Const	?	?
*Прим.: m – масса сырья, V ₁ – объём экстрагента, V ₂ – объём отфильтрованного экстракта					

Далее необходимо рассмотреть *влияние температуры реакции* на процесс оптимизации извлечения субстанции из растительных объектов при постоянстве всех других параметров: массы сырья, объёма растворителя и времени экстракции, установленных в предыдущих опытах. Температурный режим процесса экстракции изменяем, например от 20-25 °С до 50 °С (таблица 15).

Таблица 15

Определение температурного режима экстракции

Масса сырья, г	Время экстракции, час	Температура экстракции, °C	V ₁ , мл	V ₂ , мл	Количество полученного сухого экстракта (субстанции)
Const	Const	20-25	Const	?	?
Const	Const	30	Const	?	?
Const	Const	40	Const	?	?
Const	Const	50	Const	?	?
*Прим.: m – масса сырья, V ₁ – объём экстрагента, V ₂ – объём отфильтрованного экстракта					

Далее аналогично должна быть проведена серия опытов по установлению влияния периодического перемешивания сырья на полноту его экстракции при постоянстве массы сырья, его соотношения с экстрагентом, времени и температуры экстракции.

При проведении экстракции сырья путем его настаивания без использования интенсифицирующих этот процесс факторов, ее скорость обеспечивается только скоростью молекулярной диффузии внутри кусочков растительного материала. Диффузионный поток возникает при этом за счет кинетической энергии молекул диффундируемого вещества. Кроме того, большой слой неподвижного экстрагента может тормозить процесс массопереноса в жидкой фазе. Как правило, для интенсификации процесса экстракции можно использовать периодическое перемешивание через два часа: это время, необходимое при установлении динамического равновесия между экстрагентом внутри и вне клетки.

В силу своей поглощающей способности, сырье удерживает часть экстрагента внутри клеток, на своей поверхности и между кусочками сырья. Концентрация экстрагируемых веществ в нем будет равна концентрации их в слитом экстракте, т.е. не все извлеченные вещества из растения перейдут в соответствующий экстракт. В связи с этим, при производстве экстрактов необходимо установить возможное число экстракций, требуемых для максимального истощения сырья (табл. 16). Условия экстракции

следующие: масса сырья, объем экстрагента, температура экстракции (20-23 °С), время экстракции должны быть те, которые были установлены в процессе эксперимента (таблицы 12-15).

Таблица 16

Влияние кратности экстракции

Количество полученного сухого экстракта (субстанции) при первой экстракции исследуемого вида сырья	Количество полученного сухого экстракта (субстанции) при второй экстракции сырья	Количество полученного сухого экстракта (субстанции) при третьей экстракции сырья
?	?	?

Как правило, экстракцию проводят дважды, так как именно двухкратность, как показал эксперимент, способствует максимальному извлечению субстанции из растительного сырья.

На рисунке 63 представлена технологическая схема выделения субстанции из лекарственных растений рода *Limonium* Mill.



Рис. 63. Технологическая схема получения субстанции из корней кермека тысячцветкового

Таким образом, на основании полученных данных эксперимента необходимо предложить оптимальную технологическую схему выделения субстанции из лекарственного растительного сырья, которая должна охватить все установленные параметры экстракции.

14

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА РАЗЛИЧНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ: КАПСУЛЫ И СУППОЗИТОРИИ

Капсулы как лекарственная форма: традиционность и перспектива

В отечественной и зарубежной практике при разработке лекарственных препаратов определяющее значение имеет выбор рациональной лекарственной формы, так как оптимально подобранные лекарственные формы позволяют максимально использовать лечебное действие препаратов при минимальных побочных эффектах. Общеизвестно, что скорость и продолжительность терапевтического действия лекарственного препарата зависят не только от его химической и физиологической активности, степени дисперсности, природы вспомогательных веществ, но и от технологии изготовления, вида лекарственной формы и пути его введения в организм.

В результате значительного прогресса в фармацевтической технологии и промышленности в последние сорок лет существенно возросла роль капсул как лекарственной формы. В большинстве стран мира среди дозированных лекарственных форм промышленного производства капсулы занимают третье место после таблеток и растворов в ампулах, и они регламентированы всеми фармакопеями мира.

Капсулы – это твёрдые лекарственные средства с твёрдой или мягкой оболочкой разной формы и вместимости, содержа-

щие обычно одну дозу действующего вещества. Значительное расширение номенклатуры современных лекарственных препаратов и технологических возможностей их получения позволяет классифицировать капсулы по месту введения. Кроме широко применяющихся энтеральных капсул (для применения внутрь), в настоящее время выпускаются препараты в форме капсул для местного применения – ректальные, вагинальные, сублингвальные. Известны работы по созданию капсул для жевания, а также содержащих капли ушные и глазные. Энтеральные капсулы дифференцируют по месту высвобождения лекарственного средства на распадающиеся в желудке (большинство) и на кишечнорастворимые (стойкие к действию желудочного сока, но быстро распадающиеся в среде тонкого кишечника). Отдельную подгруппу составляют капсулы с пролонгированным высвобождением лекарственного средства (капсулы-ретард). Путем введения в состав желатиновых оболочек вспомогательных веществ удается получать капсулы с различной скоростью высвобождения и локализацией действия лекарственного вещества.

Столь высокая популярность рассматриваемой лекарственной формы у производителей, потребителей и врачей обусловлена целым рядом преимуществ и положительных характеристик, основанных на их фармацевтических и технологических особенностях.

К фармацевтическим особенностям капсул относятся:

- точность и равномерность дозирования;
- высокая биодоступность;
- расширенные показания к применению;
- высокая стабильность;
- физиологическая инертность;
- корректирующая способность;
- высокая эстетичность;
- возможность задавать лекарственным средствам определенные свойства;
- пригодность для лекарственных средств, находящихся на стадии разработки.

Таблица 17

Номера и вместимости твёрдых капсул

Номер	000	00	0 el*	0	1	2	3	4	5	Шкала №2	AA	A	B	C	D	E
Средняя вместимость, мл	1,37	0,95	0,78	0,68	0,50	0,37	0,30	0,21	0,13		0,80	0,68	0,50	0,37	0,30	0,21

Прим.: 0 el соответствует 0 elongated, т. е. размер 0 для капсул удлиненной формы

Прим.: 0 el соответствует 0 elongated, т. е. размер 0 для капсул удлиненной формы

Технологические особенности включают:

- широкий спектр материалов;
- рациональный выбор количества наполнителей;
- щадящие технологические режимы;
- высокую производительность;
- минимальные возможности производственных ошибок;
- высокие стандарты технических разработок.

В настоящее время существует достаточно широкий ассортимент оболочек капсул для производства готовых лекарственных средств, отличающихся внешним видом (цвет и форма), размером, составом, технологией изготовления и применением.

Твёрдые капсулы имеют форму цилиндра с полусферическими концами и состоят из двух частей – корпуса и крышечки. Обе части должны свободно входить одна в другую, не образуя зазоров и обеспечивая «замок». Капсулы должны иметь гладкую поверхность без повреждений и видимых воздушных и механических включений.

Размеры твёрдых капсул и соответствующая им вместимость определяется с помощью двух шкал. Одна из них включает девять размеров капсул – от 000 (наибольший размер) до 5 (наименьший размер). Другая шкала градуирована в пределах от АА (наибольший размер) до Е (наименьший размер). Номера капсул и соответствующая им вместимость приведены в таблице 17.

Мягкие капсулы имеют сферическую, яйцевидную, продолговатую или цилиндрическую формы с полусферическими концами, со швом или без шва. Капсулы могут быть различных размеров, вместимостью до 1,5 мл. Оболочка мягких капсул может быть жёсткой или эластичной в зависимости от содержания пластификаторов.

Современной фармацевтической промышленностью выпускается широкий перечень марок капсул в зависимости от их типа и основы (таблица 18).

Таблица 18

**Марки капсул для производства готовых
лекарственных средств**

Тип	Основа		
	Желатин	Целлюлоза	Полисахариды
Твёрдые капсулы	Coni-Snap, Coni-Snap (с ямочками), Coni-Snap Supro, DBcaps, Licaps, Press Fit	Vcaps, Lvcaps	Npcaps
Мягкие капсулы (шовные и бесшовные)	Carecaps, Sgcaps	-	-

Coni-snap™ имеет тело с коническим краем, обеспечивающим большую свободу между двумя частями в начале процесса соединения и уменьшает опасность попадания встык, в результате чего вероятность смятия и разрушения капсулы исключается. Размеры капсулы Coni-snap™ – от 000 до 5.

Coni-snap™ с «ямочками» представляет собой дальнейшее усовершенствование капсулы Coni-snap™. Кроме двух засечек для сохранения капсулы в закрытом состоянии до наполнения, на капсуле делают еще четыре насечки в виде ямочек. Новая конструкция, обеспечивающая предварительную блокировку, сокращает возможность открывания капсул во время их транспортировки и наполнения. Отверстие капсулы все время остается идеально круглым. Это означает, что капсулы с большей легкостью вставляются во вкладыши машины, в результате чего устройством отбраковывается меньшее количество капсул. Размеры данных капсул соответствуют размерам Coni-snap™.

Coni-snap supro™ избавлена от риска манипулирования содержимым, так как ее невозможно открыть без повреждений. Капсула состоит из двух частей, но крышечка накрывает корпус так, что виден только его круглый конец. Этот тип капсул представляет новое достижение в технологии лекарств, обеспе-

чивая безопасность, повышенную защищенность лекарственной формы от детей и увеличение твердости капсул за счет двойной стенки.

DBcaps[®] используется в мировой практике для изготовления *плацебо* – безвредной имитации лекарственного препарата для получения психологического эффекта «медикаментозного» воздействия на больного или же для оценки эффекта воздействия лекарства при проведении клинических испытаний. Капсулы данной марки специально разработаны для проведения клинических испытаний двойным слепым методом. Широкий диапазон размеров и диаметров капсул DBcaps[®] позволяет замаскировать различные по виду и очертаниям вложенные внутрь таблетки. Удлиненная форма крышки не позволяет вскрыть закрытую капсулу без видимых повреждений. Размеры капсулы DBcaps – от AA до E.

Licaps[®] – твердые желатиновые капсулы, предназначенные для жидких и пастообразных лекарственных средств и изготовленные с использованием технологии LEMS[®]. Активное вещество вводится в организм уже в жидком виде, что облегчает и ускоряет процесс усвоения по сравнению с традиционными твердыми формами. Licaps[®] является эффективным решением для плохо растворимых твердых лекарственных смесей благодаря их совместимости с широким диапазоном вспомогательных веществ, улучшающих растворимость активного вещества, низкой кислородной проницаемости, возможности наполнения при температурах до 70°C расплавленными веществами и активными веществами в малой дозировке. Размер капсул Licaps[®] – от 00 до 2.

Press-Fit[®] получают благодаря технологии нанесения желатинового покрытия на таблетки. Технология объединяет преимущества капсульных и таблетированных форм в совершенно новой уникальной лекарственной форме. Технология получения этого вида капсул применима только для таблеток определенного размера и формы. Одинаковые по размеру эластичные половинки желатиновой капсулы одеваются на таблет-

ку, встречаясь на средней линии таблетки. С помощью технологии «холодной усадки» желатиновая оболочка принимает форму таблетки.

VcapsTM изготовлена из целлюлозного сырья с использованием традиционного процесса формования капсулы методом погружения и технологии сушки. Капсулы предназначены для гигроскопичных препаратов, так как содержат всего 5-6% влаги и не сохраняют влагу, накопленную при выдерживании капсул в условиях повышенной влажности. Размерные и визуальные спецификации VcapsTM идентичны желатиновым капсулам Coni-SnapTM.

L-Vcaps[®] – твердые целлюлозные капсулы, предназначенные для жидких и пастообразных лекарственных средств. Продукты L-Vcaps[®] сочетают преимущества целлюлозных капсул с жидкой формой активного вещества для облегчения усвоения.

NPcaps изготовлена из полисахаридного сырья с использованием традиционного процесса формования капсулы методом погружения и технологии сушки. Капсулы предназначены для людей, страдающих диабетом, и лиц, находящихся на особой диете и не употребляющих пищу животного происхождения. Размерные и визуальные спецификации NPCaps идентичны желатиновым капсулам Coni-SnapTM (от 00 до 4).

Carecaps – мягкие желатиновые капсулы, содержащие косметические средства, расфасованные в виде монодоз. Обычно они применяются для ванн, ухода за лицом, телом, волосами и т.д.

SGcaps[®] – мягкие желатиновые капсулы различных геометрических форм (круглые, овальные, удлиненные). Гамма производимых продуктов охватывает все капсулированные формы для перорального, офтальмологического, ректального и вагинального применения.

В зависимости от вида капсулы её оболочка изготавливается из желатина, целлюлозы или полисахаридов (табл. 18) с добавлением воды. Консистенцию раствора можно регулировать с помощью добавления пластификаторов. Для получения стабильных и имеющих товарный вид капсул добавляют наполнители, консерванты, подсластители, а также разрешенные для использова-

ния красители и отдушки. В некоторых случаях применяют энтеросолюбилизаторы, задубители желатина, ацидорезистентные соединения с целью получения капсул, устойчивых в кислой среде.

Качество оболочек капсул определяют такие показатели, как:

- химический состав;
- размер;
- длина и толщина стенок;
- вместимость;
- масса;
- содержание влаги;
- содержание золы и тяжёлых металлов;
- время распада;
- растворение;
- микробиологическая чистота.

Для желатина необходимо прохождение теста на прионовую безопасность.

Активные вещества в большинстве случаев капсулируют в форме порошков или гранул. Тем не менее, капсулы без особых трудностей могут заполняться микрокапсулами, таблетками, драже, маленькими желатиновыми капсулами, пастой и жидкими препаратами.

Оценку качества лекарственных средств в капсулах проводят по следующим показателям:

- описание оболочки и содержимого капсулы;
- идентификация;
- однородность массы;
- однородность содержания;
- посторонние примеси;
- распадаемость;
- растворение;
- потеря в массе при высушивании или вода;
- микробиологическая чистота;
- количественное определение.

Для мягких капсул, содержимое которых представляет собой масла или масляные растворы, допускается определение кислотного и пероксидного чисел.

Идентификация обязательна для всех действующих веществ и антимикробных консервантов, входящих в состав содержимого капсул.

Для количественного определения обычно используют содержимое 20 капсул при отсутствии других указаний в частной статье. Отклонения в содержании действующих веществ должны составлять при дозировке менее 1 мг \pm 15%, от 1 до 10 мг \pm 10%, от 10 до 100 мг \pm 7,5%, от 100 мг и выше \pm 5% при отсутствии других указаний в частной статье.

Широкие возможности назначения лекарственных средств в форме капсул в последние годы вызвали во всём мире увеличение их потребления и промышленного производства. К примеру, всемирно известная в производстве желатиновых оболочек фирма «Capsugel», образованная как независимый филиал компании «Parke, Davis & Co.» (США) в 1963 г., в настоящее время имеет производственные комплексы в 10 различных регионах мира – в Бельгии (Борнем), Бразилии (Рио-де-Жанейро), Китае (Сучжоу), Франции (Кольмар), Великобритании (Понтипул), Италии (Лаинате), Японии (Сагамихара), Мексике (Пуэбло), Таиланде (Бангкок) и США (Гринвуд, штат Южная Каролина). Не менее известная компания «Associated Capsules» включает несколько крупнейших предприятий Индии по производству капсул. Российский рынок представляют такие фирмы, как ПР УП «Минскинтеркапс» и ТОО «Алси-Фарм Тех».

Современная номенклатура лекарственных средств в капсулах ежегодно расширяется, так как демонстрирует широкий ассортимент капсулированных лекарственных препаратов, применяемых при различных заболеваниях. Они предназначены для лечения заболеваний пищеварительного тракта, крови и органов кроветворения, сердечно-сосудистой, костно-мышечной, нервной, дыхательной и мочеполовой систем, а также кожи, гормоны для системного применения, противомикробные, противоопухолевые средства и иммуномодуляторы, противопаразитарные средства. Большее предпочтение отечественные и зарубежные производители отдают производству антибиотиков, кото-

рые занимают 33% от количества капсулированных препаратов, зарегистрированных в РК.

Таким образом, несмотря на традиционность, капсулы представляются перспективной лекарственной формой, обладающей комплексом достоинств фармако-технологического характера и открывающей широкие возможности расширения номенклатуры лекарственных средств.

Суппозитории: общая характеристика, оценка качества и актуальность

Суппозитории являются официальной лекарственной формой, регламентируемой фармакопеями всех стран. Они представляют собой твердые при комнатной и расплавляющиеся или растворяющиеся при температуре тела дозированные лекарственные формы, предназначенные для введения в полости тела.

Классификация суппозитория основана на различных признаках:

- место введения;
- форма;
- основа;
- технологические особенности.

По месту введения различают: ректальные и вагинальные суппозитории, а также палочки. В зависимости от строения и особенностей полостей тела суппозиториям придают соответствующие геометрические формы и размеры (таблица 19).

Таблица 19

Основные характеристики суппозитория

Вид	Форма	Масса, г
1	2	3
Ректальные (suppositoria rectalia)	- Конус; - Цилиндр с заостренным концом	1,1-4,0 0,5-1,5 (для детей)
Вагинальные (suppositoria vaginalia)	- Сферическая (шарики, глобули); - Яйцевидная (овули);	1,5-6,0

1	2	3
	- Плоская с закругленным концом (пессарии)	
Палочки (bacilli)	Цилиндр с заостренным концом с толщиной (2-5) мм и длиной до 10 см	0,5-1,0

Значительный научно-практический интерес вызывают ректальные суппозитории с некоторыми усовершенствованными технологическими особенностями. Представляется целесообразным привести краткую характеристику основных изобретений, сделанных в данной области за последнее время.

Лиофилизированные суппозитории быстро распадаются в незначительном количестве секрета слизистой прямой кишки, способствуют увеличению скорости высвобождения активного компонента. Этот эффект обусловлен их пористой структурой и большей внутренней поверхностью. Изготовление основано на глубоком замораживании (лиофилизации) формованных водных суспензий или эмульсий, включающих эксципиенты и лекарственные вещества.

Пористые суппозитории по активности и технологическим характеристикам аналогичны лиофилизированным суппозиториям, но отличаются от них технологией изготовления, по которой расплавленную массу выливают в формы с последующим её вакуумированием.

Полые суппозитории также способны к быстрому высвобождению заключенных в них лекарственных веществ в виде эмульсий, суспензий или растворов.

Многослойные суппозитории обеспечивают высокую терапевтическую эффективность за счет интервального эффекта, обусловленного постепенным высвобождением лекарственных веществ, находящихся в разных слоях основы. Технология изготовления таких суппозиториев достаточно разнообразна.

Суппозитории с пленочными покрытиями способны контролировать доставку лекарственных веществ. При заключении

суппозиториев в капсулы происходит замедление диффузии активного компонента.

В настоящее время наиболее перспективной лекарственной формой являются суппозитории с лекарственными веществами, заключенными в микрокапсулы или микросферы, что способствует более точному регулированию скорости высвобождения действующих компонентов.

Окрашенные суппозитории предназначены для визуальной идентификации веществ различных фармакологических групп и для целей защиты суппозиториев от воздействия лучей определенного спектра, вызывающих окисление или деструкцию входящих компонентов. Для окрашивания суппозиторной массы используют светостойчивые пигментные красители: оксиды титана, железа, органические лаки алюминия, кальция, магния, хризолин, индиготин и другие вещества, разрешенные к медицинскому применению.

Шипучие суппозитории при соприкосновении с секретом слизистых оболочек образуют обильную пену, что способствует быстрому и равномерному проникновению лекарственных веществ в более глубокие зоны кишечника (влагалища). Пенообразование обусловлено введением в суппозиторную основу солей органических кислот и гидрокарбонатов щелочных металлов.

Преимуществами рассматриваемой лекарственной формы по сравнению с другими являются:

- точность и равномерность дозирования;
- высокая скорость всасывания;
- попадание лекарственных веществ непосредственно в общее кровообращение;
- возможность задавать требуемое высвобождение активных компонентов;
- снижение степени и частоты аллергизирующего действия;
- уменьшение побочного действия ЛС;
- простота и безболезненность применения;
- исключение риска занесения инфекции;

- возможность использования в педиатрии, гериатрии, психиатрии, а также при поражениях печени или пищеварительного тракта, в случаях нарушений процессов глотания, всасывания и при токсикозах беременности;
- возможность совмещения ингредиентов с различными фармакологическими, физико-химическими свойствами, а также несовместимых веществ;
- корригирующая способность;
- компактность;
- эстетичность;
- простота процесса изготовления в условиях заводского и аптечного производства.

В настоящее время в качестве суппозиторных основ используют значительное количество веществ природного и синтетического происхождения. Вместе с тем ассортимент их недостаточен, так как биофармацевтические исследования доказали бесперспективность поиска «универсального» носителя для суппозиторий. Неоспоримым является тот факт, что для каждого конкретного лекарственного вещества, предназначенного для ректального (вагинального) введения, проводится индивидуальный выбор основы, обеспечивающей необходимые скорость, полноту высвобождения и всасывания из лекарственной формы, а также соответствие по структурно-механическим показателям, стабильности физико-химических свойств при хранении.

Для повышения стабильности липофильных основ и торможения их окисления применяют антиоксиданты бутилгидроксанизол, бутилгидрокситолуол, пропиловый эфир галловой кислоты, аскорбинпальмитат и их комбинации, а также возможны их сочетания с синергирующими веществами (лимонная, этилендиаминтетрауксусная и др. кислоты).

При введении суппозиторий определенные компоненты основы могут ускорять или замедлять процессы высвобождения и всасывания. Между основой и лекарственными веществами устанавливаются различного типа взаимодействия с образова-

нием водородных, ковалентных, ван-дер-ваальсовых связей, что способствует повышению растворимости лекарственных веществ, облегчает их высвобождение из лекарственной формы и способствует всасыванию или же наоборот, тормозит его. Эти явления зависят от физико-химических свойств компонентов основ и лекарственных веществ, а также от способа введения их в основу. Обычно лекарственные вещества в суппозиторную основу вводят в виде водных или масляных растворов. Если лекарственное вещество обладает как гидрофобными, так и гидрофильными свойствами, то его тщательно измельчают и вводят в виде суспензии. Нередко используют масла эфирные, экстракты жидкие, густые и сухие, последние вводят в виде концентрированных растворов.

В Европейской Фармакопее качество лекарственных средств в суппозиториях регламентируют две общие фармакопейные статьи: «Лекарственные средства для ректального применения» и «Лекарственные средства для вагинального применения».

Контроль качества суппозитория (ректальных, вагинальных) проводится по следующим показателям:

- состав;
- описание;
- идентификация;
- средняя масса и однородность массы;
- однородность содержания;
- температура плавления;
- время полной деформации;
- растворение;
- посторонние примеси;
- микробиологическая чистота;
- количественное определение.

В лекарственных средствах для ректального и вагинального применения при необходимости дополнительно контролируют кислотное и пероксидное числа, а также размер частиц.

Однородность суппозитория определяют визуально на продольном срезе. На срезе должны отсутствовать вкрапления, допускается наличие воздушного стержня или воронкообразного углубления.

Отклонения от средней массы не должны превышать $\pm 5\%$ при отсутствии других указаний в частных статьях. Определение средней массы проводят в соответствии с указаниями в статье ЕФ «Однородность массы для единицы дозированного лекарственного средства».

Определение однородности содержания действующих веществ в вагинальных (ректальных) лекарственных средствах должно быть указано в частных статьях, при отсутствии других указаний должно выдерживать требования статьи ЕФ «Однородность содержания действующего вещества».

Для суппозиториев, изготовленных на липофильной основе, определяют температуру плавления, которая не должна превышать $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ при отсутствии других указаний в частных статьях. Для суппозиториев определяют также время полной деформации, значение которого, как правило, должно быть не более 15 мин при отсутствии других указаний в частных статьях.

Время растворения для суппозиториев, изготовленных на гидрофильных основах, проводят в сосуде вместимостью 100 мл, содержащего 50 мл воды с температурой $(37\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сосуд взбалтывают через каждые 5 мин так, чтобы проба и жидкость приобрели вращательное движение до растворения. Время растворения должно быть не более 60 мин.

Количественное содержание определяемых веществ выражают в граммах, миллиграммах или в единицах действия в одном суппозитории или в процентах.

Широкие возможности применения лекарственных средств в форме суппозиториев в последние годы вызвали увеличение спроса на них во всем мире. В настоящее время на фармацевтическом рынке РК наблюдается тенденция к расширению номе-

нклатуры и промышленного выпуска суппозиториев, что связано с возможной заменой инъекционных лекарственных форм на ректальные. Маркетинговый анализ лекарственных средств, зарегистрированных в Республике Казахстан, показал, что доля лекарственных препаратов в форме суппозиториев составляет 1,7% (рисунок 64), причем, преобладают суппозитории для ректального применения (63,9%). На рисунке 65 представлен ассортимент лекарственных препаратов данной лекарственной формы, обладающих различным терапевтическим действием: местным (анестезирующим, вяжущим, слабительным, противозудным, антисептическим, противомикробным и др.) и общим (анальгетическим, спазмолитическим, адреномиметическим, снотворным и др.).

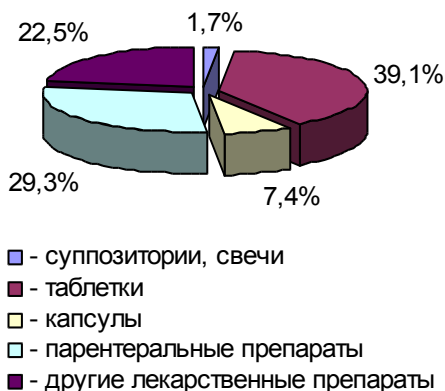
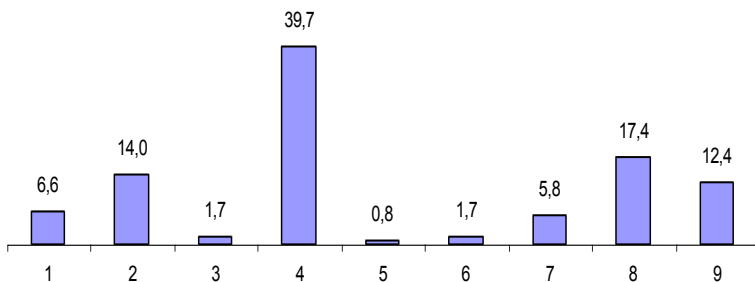


Рис. 64. Доля различных лекарственных форм на рынке РК

Возможно ректальное введение и высокомолекулярных соединений, например инсулина и гепарина. Ректальное введение лекарственных средств успешно используется в кардиологической практике, а также для проведения безболезненной премедикации.



- 1 – средства для лечения заболеваний пищеварительного тракта
- 2 – средства для лечения заболеваний сердечно-сосудистой системы
- 3 – средства для лечения кожных заболеваний
- 4 – средства для лечения заболеваний мочеполовой системы
- 5 – гормоны для системного применения
- 6 – противомикробные средства
- 7 – иммуномодуляторы
- 8 – средства для лечения заболеваний костно-мышечной системы
- 9 – средства для лечения заболеваний нервной системы

Рис. 65. Лекарственные средства в форме суппозитория на рынке РК в соответствии с АТХ-классификацией

Основную часть фармацевтического рынка республики в равной степени занимает продукция стран дальнего и ближнего зарубежья (рисунок 66). Ведущими импортёрами являются Россия (28,1%), Молдова (14,9%), Франция (9,1%) и Германия (8,3%). Отечественные лекарственные препараты в виде суппозитория выпускают ПК «Фирма Кызыл Май», ТОО «Фит Олеум», НПО ТОО «Эфматол». Перечисленные компании являются производителями оригинальных лекарственных препаратов растительного происхождения. Следует отметить, что производство суппозитория в Республике Казахстан невелико, что открывает большие перспективы для казахстанского производителя по выпуску данной лекарственной формы.

Вышеизложенное позволяет сделать вывод о том, что суппозитории представляют собой перспективную лекарственную форму, обладающую комплексом достоинств фармако-техноло-

гического характера и открывающую новые возможности расширения номенклатуры лекарственных средств.



Рис. 66. Лекарственные средства в суппозиториях на рынке РК в зависимости от стран-производителей

□ Задачи и упражнения

1. Рассчитать материальный баланс производства дихлорэтана из этилена по следующим данным:

- Производительность установки по дихлорэтану в год, т
- Потери дихлорэтана, %
- Число рабочих часов в году
- Количество образующегося трихлорэтана, % от количества дихлорэтана
- Избыток этилена, % от стехиометрического количества
- В дихлорэтано-сырце растворяется 50 % хлористого водорода, образующегося при реакциях замещения.

Состав исходных газов (в об. %):

Технический хлор		Этиленовая фракция	
Cl ₂	85,0	C ₂ H ₄	92,0
N ₂	10,4	C ₂ H ₆	5,0
O ₂	3,0	C ₃ H ₆	3,0
CO ₂	1,6		

Решение. Часовая производительность реакционного отделения по дихлорэтану составляет:

$$\frac{12000 * 1000}{8616} = 1392 \text{ кг/ч}$$

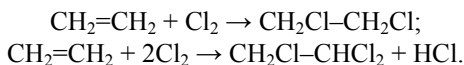
с учетом потерь

$$\frac{12000 * 1000}{8616 * 0,97} = 1435,8 \text{ кг/ч}$$

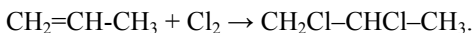
При этом образуется трихлорэтана:

$$1435,8 * 0,046 = 66,05 \text{ кг/ч} .$$

При взаимодействии хлора с этиленом протекают следующие реакции:



Кроме того, хлор реагирует с пропиленом:



Исходя из этих реакций, определяем:

1. Расход этилена на образование ди- и трихлорэтана:

$$\frac{1435,8 * 28}{99} + \frac{66,05 * 28}{133,5} = 419,9 \text{ м}^3/\text{ч}$$

или

$$\frac{1435,8 * 22,4}{99} + \frac{66,05 * 22,4}{133,5} = 335,92 \text{ м}^3/\text{ч}$$

С учетом 10 %-ного избытка этилена его расход составит:

$$419,9 * 1,1 = 461,9 \text{ кг/ч} .$$

2. Расход этиленовой фракции (с учетом 10 %-ного избытка этилена)

$$\frac{335,92 * 1,1}{0,92} = 401,64 \text{ м}^3/\text{ч}$$

3. Содержание пропилена в этиленовой фракции

$$401,64 * 0,03 = 12,05 \text{ м}^3/\text{ч}$$

или

$$\frac{12,05 * 42}{22,4} = 22,6 \text{ кг}/\text{ч}$$

4. Расход хлора на образование ди- и трихлорэтана и дихлорпропана

$$\frac{1435,8 * 71}{99} + \frac{2 * 71 * 66,05}{133,5} + \frac{12,05 * 77}{22,4} = 1137,9 \text{ кг}/\text{ч}$$

или

$$\frac{1136,9 * 22,4}{71} = 359,0 \text{ м}^3/\text{ч}$$

5. Расход технического газообразного хлора

$$\frac{1359,0}{0,85} = 442,0 \text{ м}^3/\text{ч}$$

6. Количество образующегося дихлорпропана

$$\frac{12,05 * 113}{22,4} = 60,75 \text{ кг}/\text{ч}$$

7. Количество образующегося хлористого водорода

$$\frac{66,05 * 36,5}{133,5} = 18 \text{ кг}/\text{ч}$$

или

$$\frac{22,4 * 66,05}{133,5} = 11,1 \text{ м}^3/\text{ч}$$

8. Количество отходящих газов:

Газы	Объем, м ³ /ч	Состав, об. %	Количество, кг/ч
Этилен	401,64 + 0,92 – 335,92 = 33,6	27,37	(33,6/22,4) * 28 = 41,8
Этан	401,64 * 0,05 = 20,08	16,42	(20,08/22,4) * 30 = 27,0
Азот	422 * 0,104 = 43,90	35,86	(43,90/22,4) * 28 = 54,9
Кислород	422 * 0,03 = 12,6	10,29	(12,6/22,4) * 32 = 17,9
Двуокись углерода	422 * 0,016 = 6,75	5,52	(6,75/22,4) * 44 = 13,2
Хлористый водород	11,1 * 0,5 = 5,55	4,54	(5,55/22,4) * 36,5 = 9,0
Всего	122,48	100	163,8

Из реактора отводится жидкий дихлорэтан, количество которого составляет:

$$1435,8 - 1392,8 = 43 \text{ кг/ч}.$$

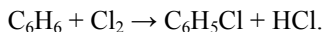
Материальный баланс реакционного отделения производства дихлорэтана сводим в таблицу:

Приход		Расход	
Исходные вещества	Масса, кг/ч	Конечные вещества	Масса, кг/ч
1	2	3	4
Этиленовая фракция газа		Дихлорэтан-сырец	1528,6
Пиролиза	511,5	в том числе:	
в том числе:		Дихлорэтан	1392,8
Этилен	461,9	трихлорэтан	66,05
Пропилен	22,6	дихлорпропан	60,75
Этан	27,0	хлористый водород	9,00
Технический газообразный		Отходящие газы	206,8
Хлор	1223,9	в том числе:	

1	2	3	4
в том числе:		Этилен	41,8
Хлор	1137,9	Этан	27,0
Азот	54,9	Азот	54,9
двуокись углерода	13,2	Кислород	17,9
Кислород	17,9	двуокись углерода	13,2
		хлористый водород	9,0
		Дихлорэтан	43,0
Итого	1735,4	Итого	1735,4

2. В процессе хлорирования бензола на снятие выделяемой теплоты расходуется 1,8 т бензола в расчете на 1 т хлорбензола. Определить производительность установки по хлорбензолу, если тепловой поток с испаряющимся бензолом равен 800 кВт, а теплота испарения бензола равна 30,6 кДж/моль.

Решение. Уравнение реакции



Количество теплоты определяют по формуле:

$$Q = \frac{qm \cdot 1000}{M \cdot 3600},$$

где Q – тепловой поток, кВт; q – тепловой эффект реакции, кДж/моль; m – массовый расход, кг/ч; M – молекулярная масса, кг/кмоль; 1000 – переводной коэффициент.

Рассчитаем расход бензола:

$$Q = \frac{Qm_{\delta} \cdot 3600}{q \cdot 1000} = \frac{800 \cdot 78 \cdot 3600}{30,6 \cdot 1000} = 7341,18 \text{ кг/ч}$$

Определим производительность установки по хлорбензолу:

1,8 т бензола – на 1 т хлорбензола;

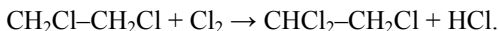
7,34 т – x т.

$x = 4,1$ т.

3. На установку хлорирования 1,2-дихлорэтана производительностью 1050 кг 1,1,2-трихлорэтана в час подают в час 1925 м³ техни-

ческого 1,2-дихлорэтана, объемная доля 1,2-дихлорэтана в котором 96%. Определить затраты электролитического хлора (объемная доля хлора 98%) и мольное соотношение $C_2H_4Cl_2 : Cl_2$, если выход 1,1,2-трихлорэтана составляет 80% по хлору. Побочными продуктами пренебречь.

Решение. Уравнение реакции



Объемный расход электролитического хлора:

$$V_x^I = \frac{m_{\text{тхэ}} * V_m}{M_{\text{тхэ}}} = \frac{1050 * 22,4}{133,5} = 176,18 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объемный расход электролитического хлора с учетом 80%-ного выхода:

$$V_x = \frac{V_x^I * 100\%}{\eta} = \frac{176,18 * 100}{80} = 220,23 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Мольный расход электролитического хлора:

$$n_x = \frac{V_x}{V_m} = \frac{220,23}{22,4} = 9,83 \text{ кмоль}/\text{ч}$$

Объемный расход хлора с учетом объемной доли:

$$V_x^{II} = \frac{V_x * 100\%}{\varphi} = \frac{220,23 * 100}{98} = 224,72 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Расход пропилена:

$$n_{\text{дхэ}} = \frac{m_{\text{дхэ}} * \varphi_{\text{дхэ}}}{100\% V_m} = \frac{1925 * 96}{100 * 22,4} = 82,5 \text{ кмоль}/\text{ч}$$

Мольное соотношение пропилена и хлора

$$n_{\text{дхэ}} : n_x = 82,5 : 9,83 = 8,4 : 1.$$

4. Объемная скорость газов в реакционной камере газофазного хлоратора 280 ч^{-1} , суммарный объемный расход метана и хлора $560 \text{ м}^3/\text{ч}$. Определить диаметр D и высоту H реактора, если соотношение H/D равно $2,5 : 1$.

Решение. Объем реакционной камеры

$$560 : 280 = 2 \text{ м}^3.$$

По формуле

$$V = \pi D^2 H / 4$$

определяем диаметр камеры с учетом соотношения H/D :

$$D = \sqrt[5]{\frac{2}{0,785 * 2,5}} = 1,01 \text{ м}$$

и высоту реактора:

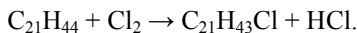
$$H = 2,5 \cdot 1,01 = 2,52 \text{ м}.$$

5. В реактор жидкофазного хлорирования парафина (средняя молекулярная масса 296) поступает в час 250 м^3 электролитического хлора, объемная доля хлора в котором 98%. Выход хлорпарафина 80%. Определить число реакторов, если плотность реакционной массы равна 1120 кг/м^3 . Время пребывания массы в реакторе 4 ч. Диаметр реактора 1800 мм, а высота 3300 мм. Коэффициент заполнения 0,75.

Решение. Исходя из средней молекулярной массы парафина, найдем его формулу. Общая формула парафинов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

$$12n + (2n + 2) \cdot 1 = 296, n = 21, \text{ следовательно: } \text{C}_{21}\text{H}_{44}.$$

Уравнение реакции



Найдем объем хлора в электролитическом хлоре:

$$250 \cdot 0,98 \cdot 245 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V_x = V_{\text{э.х.}} \cdot \phi = 250 \cdot 0,98 = 245 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Масса хлора:

$$m_x = \frac{V_x \cdot M_x}{V_m} = \frac{245 \cdot 71}{22,4} = 776,56 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем массу парафина:

$$m_x = \frac{m_x \cdot M_n}{M_x} = \frac{776,56 \cdot 296}{71} = 3237,49 \text{ кг/ч}$$

Найдем массу хлорпарафина:

$$m'_{xn} = \frac{m_n \cdot M_{xn}}{M_n} = \frac{3237,49 \cdot 330,5}{296} = 3614,8 \text{ кг/ч}$$

Масса хлорпарафина с учетом выхода

$$m_{\text{х.п.}} = m'_{\text{х.п.}} \cdot \eta = 3614,8 \cdot 0,8 = 2891,84 \text{ кг/ч.}$$

Объем хлорпарафина:

$$V_{xn} = \frac{m_{xn} \cdot \tau}{\rho} = \frac{2891,84 \cdot 4}{1120} = 10,33 \text{ м}^3$$

Объем реактора определяется по формуле:

$$V_p = \frac{\pi D^2 H}{4} = 0,784 D^2 H = 0,785 \cdot 1,8^2 \cdot 3,3 = 8,4 \text{ м}^3$$

Объем реакционной части аппарата

$$V_{\text{р.ап.}} = V_p \cdot k = 8,4 \cdot 0,75 = 6,3 \text{ м}^3.$$

Определим число реакторов:

$$N = \frac{V_{pm}}{V_{ran}} \approx 2$$

Задачи для самостоятельного решения:

1. Определить расходные коэффициенты в производстве метилхлорида (без учета циркуляции сырья), если производительность установки по реакционному газу 2600 кг/ч, а состав реакционных газов в массовых долях следующий: метил-хлорид 12%, метилхлорид 9%, трихлорметан 3,5%, тетрахлорметан 0,5%, метан 54%, хлор-водород 21%.

2. Производительность установки газофазного хлорирования метана составляет 18 700 кг реакционного газа в час. Массовая доля трихлорметана в газе составляет 4,1%, выход трихлорметана в расчете на исходный хлор 19,3%, мольное соотношение $\text{CH}_4:\text{Cl}_2$ равно 3,44:1. Определить число реакторов, если нагрузка по метану на один аппарат составляет 2300 кг/ч.

3. В реактор газофазного хлорирования поступает в час 1000 м³ метана. В результате хлорирования образуется следующее количество хлорпроизводных: метил-хлорид 530 кг/ч, метилхлорид 580 кг/ч, трихлорметан 420 кг/ч. Определить объемный расход хлора, степень конверсии метана и мольное соотношение хлор:метан.

4. В реактор жидкофазного хлорирования парафина (средняя молекулярная масса 296) поступает в час 250 м³ электролитического хлора, объемная доля хлора в котором 98%. Выход хлорпарафина 80%. Определить число реакторов, если плотность реакционной массы равна 1120 кг/м³, время пребывания массы в реакторе 4 ч. Диаметр реактора 1800 мм, а высота реактора 3300 мм. Коэффициент заполнения 0,75.

5. Определить объемную скорость подачи метана в реактор газофазного хлорирования, если производительность установки с двумя работающими реакторами составляет 19 700 кг реакционного газа в час. Массовая доля метилхлорида в газе 33,3%, выход метилхлорида 43% в расчете на исходный хлор, мольное соотношение $\text{CH}_4:\text{Cl}_2$ равно 3,44:1. Объем реактора 2,84 м³.

6. Объемная скорость газов в реакционной камере газофазного хлоратора 280 ч⁻¹, суммарный объемный расход метана и хлора 560 м³/ч. Определить диаметр и высоту реактора, если соотношение H/D равно 2,5:1.

7. Определить расходные коэффициенты в производстве метилхлорида, если производительность установки составляет 710 кг метилхлорида в час, выход метилхлорида 90% от теоретического. Массовые доли метана в техническом метане 94%, а хлора в электролитическом Cl_2 99%.

8. Определить затраты электролитического хлора для получения в час 2000 кг реакционного газа, массовая доля метилхлорида в котором 11%, если степень конверсии хлора составляет 33%.

9. В реактор газозафазного хлорирования поступает в час 1000 м^3 метана, объемная доля CH_4 в котором 94%. Определить массовую производительность реактора по метилхлориду, если степень конверсии метана равна 50%, а селективность по метилхлориду 60%. Определить также расходный коэффициент метана.

10. Рассчитать материальный баланс хлоратора в производстве хлорбензола (1 т), если состав жидких продуктов (в массовых долях) следующий: бензола – 0,65, хлорбензола – 0,32, дихлорбензола – 0,025, трихлорбензола – 0,005. Массовая доля C_6H_6 в техническом бензоле – 0,975, массовая доля Cl_2 в техническом хлоре – 0,98.

Вариант	m, т	ω (C_6H_6)	ω ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)	ω ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$)	ω ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$)	ω_r (C_6H_6)	ω_r (Cl_2)
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1,00	0,65	0,32	0,025	0,005	0,975	0,98
2	1,00	0,75	0,20	0,035	0,015	0,985	0,99
3	2,00	0,64	0,30	0,050	0,010	0,950	0,96
4	1,00	0,62	0,29	0,055	0,035	0,805	0,928
5	2,00	0,74	0,18	0,060	0,020	0,965	0,97
6	1,50	0,48	0,476	0,037	0,007	0,960	0,961
7	1,50	0,79	0,20	0,007	0,003	0,972	0,984
8	2,00	0,60	0,29	0,100	0,010	0,985	0,996
9	1,00	0,68	0,29	0,022	0,008	0,854	0,897
10	1,50	0,71	0,15	0,100	0,040	0,951	0,964
11	1,50	0,62	0,29	0,055	0,035	0,805	0,928
12	2,00	0,68	0,29	0,022	0,008	0,854	0,897
13	1,00	0,64	0,30	0,050	0,010	0,950	0,96
14	1,50	0,75	0,20	0,035	0,015	0,985	0,99
15	1,50	0,74	0,18	0,060	0,020	0,965	0,97
16	1,00	0,48	0,476	0,037	0,007	0,960	0,961
17	1,00	0,60	0,29	0,100	0,010	0,985	0,996

1	2	3	4	5	6	7	8
18	2,00	0,62	0,18	0,060	0,020	0,965	0,97
19	1,50	0,74	0,476	0,037	0,007	0,960	0,961
20	1,00	0,71	0,15	0,100	0,040	0,951	0,964
21	2,00	0,62	0,29	0,055	0,035	0,805	0,928
22	1,50	0,60	0,29	0,100	0,010	0,985	0,996
23	2,00	0,79	0,20	0,007	0,003	0,972	0,984
24	2,00	0,75	0,20	0,035	0,015	0,985	0,99
25	1,00	0,74	0,18	0,060	0,020	0,965	0,97
26	1,00	0,79	0,20	0,007	0,003	0,972	0,984
27	1,50	0,64	0,30	0,050	0,010	0,950	0,96
28	1,00	0,74	0,29	0,100	0,010	0,972	0,984
29	2,00	0,48	0,476	0,037	0,007	0,960	0,961

11. Определить производительность по 1,1,2,2-тетрахлорэтану на установке хлорирования ацетилена, если на хлорирование подают в час 130 м^3 осушенного ацетилена (массовая доля ацетилена 99,8%). Степень конверсии ацетилена в тетрахлорэтате 98%. Хлор подают на процесс в 5%-ном избытке от стехиометрического количества. Определить расходные коэффициенты.

12. На установке хлорирования бензола производительностью по хлорбензолу 4100 кг/ч съём реакционной теплоты осуществляют за счет испарения части бензола. Определить количество теплоты, выделяющейся при хлорировании, и количество испаренного бензола, если теплота его испарения в условиях процесса равна 392 кДж/кг. За счет испарения снимается 80% выделяющейся теплоты (тепловой эффект равен 201 кДж/моль).

13. 1,2-Дихлорэтан получают хлорированием этилена в полупериодическом барботажном реакторе. Перед началом процесса в реактор загружают до 0,3 объема дихлорэтана. Этилен подается в 5 %-ном избытке по отношению к стехиометрическому. Массовые доли этилена и хлора в технических продуктах 98,5% и 96%. Рассчитать материальный баланс получения 1000 т 1,2-дихлорэтана (плотность $1,26 \text{ г/см}^3$).

14. Определить количество теплоты, которая выделится при получении 1800 кг пентилхлорида в час, если тепловой эффект хлорирования пентана равен 105 кДж/моль.

15. Определить объемную скорость метана в реакторе газозафазного хлорирования, если производительность аппарата по реакционному га-

зу составляет 4920 кг/ч, массовая доля метиленхлорида в реакционном газе 9,2%, выход метиленхлорида 33% в расчете на исходный хлор, мольное соотношение $\text{CH}_4:\text{Cl}_2=3,44:1$. Реактор газофазного хлорирования имеет внутренний диаметр 0,85 м и высоту 2,5 м.

16. Определить затраты технического метана, в котором массовая доля CH_4 составляет 98,5%, и затраты электролитического хлора с массовой долей хлора 96% для получения 1920 кг метилхлорида в час, если мольное соотношение метана и хлора равно 3:1, а выход метилхлорида равен 80% в расчете на исходный хлор.

17. Производительность полупериодического барботажного реактора хлорирования этилена составляет 72 т 1,2-дихлорэтана в сутки. Определить объем катализатора в реакторе, если производительность катализатора по 1,2-дихлорэтану равна 90 кг/(м³·ч).

18. В трубчатую печь на пиролиз поступает в час 29 т дихлорэтана. Тепловая напряженность 1 м² радиантной секции равна 37,2 кВт, количество переданной теплоты 1460 кДж на 1 кг образующегося винилхлорида, степень конверсии дихлорэтана в винилхлорид составляет 60%. Определить число труб радиантной камеры, если их длина равна 12,5 м, а диаметр 152 мм.

19. Составить материальный баланс получения m винилхлорида гидрохлорированием ацетилен. Конверсия ацетилен X (C_2H_2), %, избыток хлороводорода $\omega_{\text{изб}}$ (HCl), %. Побочными реакциями пренебречь.

№ варианта	m (CHOCHO), т	X (C_2H_2), %	$\omega_{\text{изб}}$ (HCl), %
1	1,00	98	10
2	1,00	95	9
3	1,00	99	7
4	1,50	98	11
5	1,50	97	8
6	1,50	96	10
7	2,00	97	12
8	2,00	94	14
9	2,00	95	9
10	1,00	98	6

20. Какие массы ацетилен и хлороводорода необходимы для получения винилхлорида массой m (т) с массовой долей, %, если выход последнего по ацетилену составляет η , % от теоретического?

№ варианта	m , т	ω , %	η , %
1	1,0	98	96
2	1,5	99	97
3	1,1	97	95
4	1,3	94	92
5	2,0	95	93
6	1,5	96	94
7	1,4	98	96
8	1,2	93	91
9	1,0	95	93
10	1,6	98	95

21. Какой объем винилхлорида образуется при гидрохлорировании ацетилена, полученного из V природного газа (ϕ объемной доли CH_4)?

№ варианта	V , м^3	ϕ	$\eta \text{ C}_2\text{H}_3\text{C}$, %
1	1,00	0,98	90
2	1,00	0,95	87
3	1,00	0,80	62
4	1,50	0,96	88
5	1,50	0,75	75
6	1,50	0,92	88
7	2,00	0,97	89
8	2,00	0,93	85
9	2,00	0,90	82
10	1,00	0,94	91

22. Определить объемную скорость подачи хлороводорода на установку окислительного хлорирования этилена, если объем псевдоожиженного слоя катализатора в реакторе составляет 75 м^3 , производительность установки по дихлорэтану $12\,500 \text{ кг/ч}$, выход дихлорэтана 85% по хлороводороду. Определить объем воздуха для проведения процесса.

23. На установку хлорирования пропилена производительностью 1050 кг аллилхлорида в час подают в час 1925 м^3 технического пропилена, объемная доля C_3H_6 в котором 96%. Определить затраты электролитического хлора (объемная доля хлора 98%) и мольное соотношение $\text{C}_3\text{H}_6:\text{Cl}_2$, если выход аллилхлорида составляет 80% по хлору.

24. Определить тепловой эффект реакций образования

а) аллилхлорида: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$;

б) 1,3-дихлорпропена-1: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} + 2\text{HCl}$;

в) 2-хлорпропена-1: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_3 + \text{HCl}$,
если энергии разрыва связей равны: 412 кДж/моль для С-Н, 239 кДж/моль для Cl-Cl, 427 кДж/моль для Н-Cl, 327 кДж/моль для С-Cl.

25. Определить объем катализатора в реакторах гидрохлорирования этилена при производительности 550 кг/ч по этилхлориду, если выход этилхлорида равен 90% по этилену, а объемная скорость подачи газовой смеси с мольным соотношением $\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_4$, равным 1,05:1, составляет 100 ч⁻¹.

26. Определить массу винилхлорида, образующегося при получении комбинированным способом (сочетание хлорирования этилена и дегидрохлорирования дихлорэтана с гидрохлорированием ацетилен).

Исходная газовая смесь углеводородов:

- объем – V , м³; состав: этилен – φ_1 , %, ацетилен – φ_2 , %;
- выход дихлорэтана – η_1 , %;
- выход винилхлорида при дегидрохлорировании дихлорэтана – η_2 , %;
- выход винилхлорида при гидрохлорировании ацетилена – η_3 , %.

№ варианта	V , м ³	φ_1 , %	φ_2 , %	η_1 , %	η_2 , %	η_3 , %
1	100	70	30	90	40	98
2	110	75	25	89	41	97
3	105	65	35	92	38	95
4	102	69	31	91	42	98
5	100	71	29	90	39	96
6	103	75	25	88	40	98
7	111	74	26	94	43	95
8	107	80	20	91	45	94
9	109	74	26	87	44	93
10	106	73	27	93	37	97

27. Определить массу перхлорэтилена, образующегося в результате следующих превращений: ацетилен → 1,1,2,2-тетрахлорэтан → трихлорэтилен → пентахлорэтан → перхлорэтилен. Объем ацетилена – V , м³, выход 1,1,2,2-тетрахлорэтана – η_1 , %, выход трихлорэтилена – η_2 , %, выход пентахлорэтана – η_3 , %, степень конверсии пентахлорэтана – X , %.

№ варианта	$V, \text{ м}^3$	$\eta_1, \%$	$\eta_2, \%$	$\eta_3, \%$	$X, \%$
1	100	90	40	92	80
2	110	92	50	89	85
3	105	85	55	92	90
4	102	90	47	91	85
5	100	88	52	90	95
6	103	90	45	88	85
7	111	85	53	94	90
8	107	90	48	91	85
9	109	86	45	90	95
10	106	85	40	93	90

28. Определить массу винилхлорида, образующегося из этилена при сбалансированном по хлору синтезе (хлорирование этилена в 1,2-дихлорэтан; термическое дегидрохлорирование 1,2-дихлорэтана в винилхлорид; окислительное хлорирование этилена в 1,2-дихлорэтан с помощью HCl , образовавшегося при дегидрохлорировании). Объем этилена, израсходованного на хлорирование: V_1 (C_2H_4), м^3 . Объем этилена, израсходованного на окислительное хлорирование: V_2 (C_2H_4), м^3 . Выход 1,2-дихлорэтана на стадии хлорирования: η_1 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), %. Выход 1,2-дихлорэтана на стадии окислительного хлорирования: η_2 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), %. Степень конверсии 1,2-дихлорэтана: X ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), %.

№ варианта	V_1 (C_2H_4)	V_2 (C_2H_4)	η_1 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$)	η_2 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$)	X ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$)
1	2	3	4	5	6
1	100	110	90	87	95
2	200	220	92	89	90
3	120	132	94	91	95
4	100	110	95	86	92
1	2	3	4	5	6
5	200	220	94	85	90
6	150	165	90	83	97
7	100	110	93	84	95
8	200	220	97	82	95
9	220	242	92	91	88
10	120	132	90	93	87

29. Составить материальный баланс производства m кг трихлорметана окислительным гидрохлорированием метана. Часть исходного метана сгорает в избытке кислорода.

Массовая доля O_2 в техническом кислороде – $\omega(O_2)$, %; массовая доля CH_4 в техническом метане – $(CH\omega_4)$, %; массовая доля HCl в техническом хлороводороде – $(HCl\omega_1)$, %; степень конверсии хлорметана – $X(CH_3Cl)$, %; степень конверсии дихлорметана – $X(CH_2Cl_2)$, %; избыток кислорода – $\omega_{изб}(O_2)$, %.

№ варианта	m	$\omega(O_2)$	$\omega(CH_4)$	$\omega(HCl)$	$X(CH_3Cl)$	$X(CH_2Cl_2)$	$\omega_{изб}(O_2)$
1	1000	98	97	95	88	87	5
2	500	93	96	95	81	85	3
3	800	97	95	94	88	86	4
4	600	92	94	97	83	84	4,5
5	700	96	94	92	85	87	5
6	900	98	95	96	87	88	5
7	700	95	97	93	83	84	4
8	1000	93	97	98	82	83	5
9	600	94	96	95	84	85	3,5
10	800	96	92	94	85	86	4,5

30. Рассчитайте материальный баланс производства 1000 кг трихлорметана комбинированным методом: прямое хлорирование метана с оксихлорированием образующейся смеси содержащимся в ней хлористым водородом. В результате хлор используется полностью, а хлороводород не образуется.

Состав органических продуктов (в мас. долях): трихлорметана – 65%; дихлорэтана – 15%; хлорметана – 20%.

Массовая доля хлора в техническом хлоре – 98%; метана в техническом метане – 97,5%; кислорода в техническом кислороде – 98%.

Степень конверсии хлороводорода – 88,2%.

31. Рассчитайте материальный баланс производства m кг трихлорметана комбинированным методом: прямое хлорирование метана с оксихлорированием образующейся смеси содержащимся в ней хлористым водородом. В результате хлор используется полностью, а хлороводород не образуется.

Состав органических продуктов (в мас. долях): трихлорметана – ω_1 , %; дихлорэтана – ω_2 , %; хлорметана – ω_3 , %.

Массовая доля хлора в техническом хлоре – ω_4 , %; метана в техническом метане – ω_5 , %; кислорода в техническом кислороде – ω_6 , %.

Степень конверсии хлороводорода – X_I , %; кислорода – X_2 , %.

ω_5 сгор, % исходного углеводорода сгорает до углекислого газа. Кислород взят в избытке ω_6 изб, % по отношению к стехиометрически необходимому для окисления хлороводорода.

№ варианта	m , кг	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	X_I	X_2	ω_6 изб	ω_5 сгор
1	1000	65	15	20	98	97	98	88	87	5	4
2	500	75	8	17	93	96	95	81	85	3	2
3	800	80	4	16	97	95	94	88	86	4	2,5
4	600	78	5	17	92	94	97	83	84	4,5	3
5	700	75	10	20	96	94	92	85	87	5	3,5
6	900	70	6	24	98	95	96	87	88	5	4
7	700	72	6	22	95	97	93	83	84	4	2,5
8	1000	73	7	20	93	97	98	82	83	5	3
9	600	74	5	21	94	96	95	84	85	3,5	2
10	800	73	10	17	96	92	94	85	86	4,5	3,5

32. Рассчитать материальный баланс реактора для получения m кг фреона-12 фторированием тетрахлорметана в жидкой фазе. Состав органических продуктов:

фреон-12 – $\omega_{ф-12}$, %;

фреон-11 – $\omega_{ф-11}$, %;

фреон-13 – $\omega_{ф-13}$, %.

Степень конверсии фтороводорода – X_{HF} , %.

Степень чистоты исходного тетрахлорметана – ω_{CCl_4} , %.

№ варианта	m , кг	$\omega_{ф-12}$, %	$\omega_{ф-11}$, %	$\omega_{ф-13}$, %	X_{HF} , %	ω_{CCl_4} , %
1	500	75	8	17	95	98
2	600	80	4	16	97	95
3	700	78	5	17	92	97
4	800	74	5	21	90	93
5	500	70	10	20	88	92
6	600	75	2	20	95	97
7	700	72	6	22	97	94
8	800	79	6	15	92	95
9	500	73	7	20	95	93
10	600	70	6	24	95	92

33. На установку газофазного каталитического фторирования поступает 800 кг антрацена в час. Определить объемный расход азотофторидной смеси (объемное соотношение $N_2:F_2$ равно 2:1) и производительность по перфторантрацену, если его выход составляет 43% от теоретического по антрацену.

34. Определить массовые расходы тетрахлорметана и фторводорода для установки производительностью 1080 кг дихлор-дифторметана (фреон-12) в час, если выход фреона-12 составляет 78% по тетрахлорметану и 85% по фторводороду.

35. На установку получения фреона-12 подают 485 кг фторводорода в час. Определить производительность установки по фреону-12 и расход тетрахлорметана, если выход фреона-12 равен 85,5% по фторводороду, а мольное соотношение $HF:CCl_4$ равно 0,45:1.

36. На установку газофазного хлоргидрофторирования поступает в час 1084 кг осушенного фторводорода. Производительность 1 м³ катализатора 47,2 кг в час по фтороводороду; общий объем катализатора в реакторе 11,5 м³. Определить необходимое число реакторов.

ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация органических соединений
2. Особенности углеродного атома. Прочность ковалентной связи в органических соединениях, гомологические и изологические ряды. Виды изомерии органических соединений
3. Классификация органических реакций. Привести примеры соответствующих реакций.
4. Понятие и структура химико-технологического процесса (ХТП). Понятие технологического режима. Теоретические основы параметров химико-технологических процессов.
5. Сырьевые источники промышленности основного органического синтеза и нефтехимического синтеза.
6. Физико-химические свойства нефти.
7. Фракционный и элементный состав нефти.
8. Групповой химический состав нефти и продуктов ее переработки.
9. Первичная переработка нефти.
10. Технологическая схема комплексной атмосферно-вакуумной установки переработки нефти.
11. Особенности термического крекинга и висбрекинга. Механизм распада алканов.
12. Характерные особенности каталитического крекинга. Механизм процесса, природа катализаторов, достоинства и недостатки каталитического крекинга.
13. Параметры гидрокрекинга нефтяного сырья.
14. Использование риформинга в нефтеперерабатывающей промышленности. Особенности платформинга.
15. Октановое число, характеристика, связь с качеством бензина, его определение по моторному и исследовательскому методам.
16. Признаки химического превращения веществ. Простые и сложные ХТП. Критерии эффективности ХТП.
17. Степень превращения (степень конверсии) реагента. Селективность образования продукта по реагенту.

18. Основные понятия катализа технологических процессов органических веществ. Активность, селективность, избирательность каталитических превращений.
19. Теоретическое обоснование получения кумола двумя методами (действием пропилена и изопропилхлорида)
20. Кислотный катализ бутана при его изомеризации в изобутан. Кислотный катализ при получении кумола.
21. Теоретические вопросы процессов галогенирования на примере хлорирования метана. Механизм радикального замещения (зарождение цепи: фотохимическое, термическое и химическое инициирование; развитие цепи; обрыв цепи).
22. Хлорирование пропана. Энергии разрыва С-Н связи для первичного, вторичного и третичного атомов углерода. Три стадии радикально-цепных процессов.
23. Теоретические основы хлорирования олефинов, соотношения реакций замещения и присоединения на примере хлорирования пропилена в условиях радикально-цепного процесса.
24. Направления реакций, конкурирующих между собой, при хлорировании ароматических углеводородов радикально-цепным путем.
25. Теоретические основы электрофильного замещения на примере нитрования бензола и толуола. Влияние электронодонорных заместителей на процесс нитрования в ароматическом ядре.
26. Условия процесса и типы реакторов (хлораторов) при жидкофазном радикально-цепном хлорировании.
27. Взаимное влияние атомов в органических молекулах с учетом электронных эффектов (на примере пропилена и хлористого винила по сравнению с этиленом). Привести подтверждающие примеры химических реакций.
28. Теоретические основы газофазного хлорирования на примере получения дихлорбутенов.
29. Теоретические основы получения ионно-каталитическим гидрогалогенированием винилхлорида и 1,1-дихлорэтана из ацетилена (механизм реакции, устойчивость промежуточных частиц, условия подавления побочных реакций).
30. Теоретические основы химической технологии гидрогалогенирования олефинов (хлористый этил, бромистый этил)

31. Теоретические основы процессов щелочного дегидрохлорирования хлорпроизводных как примеры нуклеофильного отщепления ($E2$) в ряду органических соединений (селективность процесса и способы его регулирования)
32. Теоретические основы этерификации карбоновых кислот (механизм и кинетика реакций). Технология получения этилацетата.
33. Термодинамика и кинетика реакции этерификации
34. Гидролиз и аммонолиз сложноэфирной связи на примере этилацетата.
35. Теоретические вопросы гидратации непредельных соединений на примере технологических схем гидратации олефинов.
36. Теоретические вопросы гидратации непредельных соединений на примере технологических схем гидратации ацетилена.
37. Производство этанола, термодинамика процесса.
38. Производство изопропанола, термодинамика процесса
39. Внутримолекулярная и межмолекулярная дегидратация этилового спирта, термодинамика процесса.
40. Теоретические основы процесса гидролиза хлорпроизводных как примеры нуклеофильного замещения (S_N) в ряду органических соединений (селективность процесса и способы его регулирования).
41. Теоретические основы синтеза хлорпроизводных кислот (α -галогензамещенные карбоновые кислоты).
42. Теоретические основы ионно-каталитического хлорирования фенола.
43. Теоретические вопросы жидкофазного и газофазного процессов дегидратации спиртов и карбоновых кислот.
44. Теоретические основы химической технологии хлорирования спиртов и альдегидов. Применение хлораля.
45. Альтернативные методы получения изопрена.
46. Альтернативные методы получения этиленгликоля.
47. Альтернативные методы получения уксусной кислоты.
48. Альтернативные методы получения ацетальдегида.
49. Дайте определение понятиям «основность» и «кислотность» по Бренстеду-Лоури. Объясните амфотерный характер спиртов и связанное с ним явление межмолекулярной ассоциации. Как это явление влияет на температуру кипения и растворимость спиртов?

50. Приведите промышленный способ получения салициловой кислоты. Почему салициловая кислота сильнее бензойной? Напишите реакции получения и гидролиза производных салициловой кислоты: салицилата натрия, метилсалицилата, фенолсалицилата (салола), ацетилсалициловой кислоты (аспирина). Какое они имеют медицинское значение? Как можно проверить доброкачественность аспирина?
51. Как относятся к окислению спирты, фенолы? Напишите реакции окисления пропилового, изопропилового и метилового спиртов, гидрохинона. Укажите окисляющие реагенты. Встречается ли в организме тип окислительно-восстановительных реакций, характерный для гидрохинона?
52. Производство лекарственной субстанции из промышленно значимого растительного сырья Казахстана. Разработка и составление технологической схемы выделения субстанции в виде сухого экстракта. Составление материального баланса.
53. Вещество А, молекулярная формула которого $C_{10}H_{10}O_2$ обладает следующими химическими свойствами: оно восстанавливается при нагревании водно-аммиачный раствор оксида серебра (реактив Толленса) и щелочной раствор соединений меди в присутствии соли винной кислоты (реактив Феллинга), взаимодействует с раствором фуксинсернистой кислоты (реактив Шиффа); в результате восстановления оно может быть превращено в углеводород с молекулярной формулой $C_{10}H_{14}$, при бромировании которого в присутствии $FeBr_3$ образуется только одно монобромпроизводное. Окисление углеводорода $C_{10}H_{14}$ при нагревании с водным раствором $KMnO_4$ в присутствии H_2SO_4 дает терефталевую кислоту. Каково строение вещества А?
54. Дикарбоновая кислота А ($C_9H_{14}O_4$), в молекуле которой карбоксильные группы максимально удалены друг от друга, обесцвечивает бромную воду. При обработке А хромовой смесью образуются две кислоты (В и С). Соль кислоты В не способна присоединять HCN в присутствии основания. При нагревании кислота В легко теряет воду и превращается в вещество Д ($C_4H_4O_3$), сходное по строению с продуктом окисления бензола кислородом в присутствии V_2O_5 при $500\text{ }^{\circ}C$. Соль кислоты С в присутствии основания может присоединять HCN с образова-

- нием E, но не дает реакции серебряного зеркала с реактивом Толленса.
55. Метан получили синтезом из простых веществ при 300 °С. Вычислите степень превращения водорода, если в результате реакции образовалась смесь, содержащая 97% метана и 3% водорода (проценты по объему).
56. Относительная молекулярная масса вещества A, содержащего 69,8% C, 11,6% H и кислород, равна 86. При взаимодействии A с CH_3MgI образуется вещество B, гидролиз которого дает вещество C. В результате внутримолекулярной дегидратации вещество C превращается в вещество D, которое при окислении дает эквимолекулярную смесь пропионовой кислоты и ацетона. Установите строение веществ A, B, C, D.
57. Один моль углеводорода X с относительной молекулярной массой 68 может присоединить 2 моль H_2 . При озоноллизе этого углеводорода образуются только два органических вещества. Напишите структурную формулу углеводорода X.
58. Из метана в условиях дугового разряда образуется ацетилен. Вычислите степень превращения метана, если полученная газовая смесь содержит 15% (по объему) ацетилена (считайте, что побочные процессы разложения метана не протекают).
59. Степень превращения диоксида углерода в реакции его восстановления углем равна 5%. Вычислите объемную долю (в процентах) каждого из компонентов полученной газовой смеси.

ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Москвичев Ю. [и др.]. Теоретические основы химической технологии. – М.: Академия, 2005.
2. Мухленов И.П. Основы химической технологии. – М.: Высшая школа, 1991.
3. Лебедев Н.П. Химия и технология основного органического синтеза. – М.: Химия, 1988.
4. Мухленов И.П. Расчеты химико-технологических процессов. – М.: Химия, 1982.
5. Юкельсон И.И. Технология основного органического синтеза. – М.: Химия, 1961.
6. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1992.
7. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория технологических процессов основного органического синтеза. – М.: Химия, 1975.
8. Чуешов В.И., Чернов Н.Е, Хохлова Л.Н., Богуславская Л.И. [и др.]. Промышленная технология лекарств. – Харьков: НФАУ МТК - Книга, 2002. – Т. 1, 2. – 560 с; 716 с.
9. Государственная фармакопея Республики Казахстан. – Алматы: Издательский дом «Жибек жолы», 2009. – Т. 2. – 805 с.; 2014. – Т. 3. – 872 с.
10. Суербаев Х.А., Жубанов К.А., Шалмагамбетов К.М. Катализ в нефтепереработке: учебное пособие. Часть 1. – Алматы: Казак университеті, 2001. – 52 с.
11. Суербаев Х.А., Жубанов К.А., Шалмагамбетов К.М. Катализ в нефтепереработке: учебное пособие. Часть 2. – Алматы: Казак университеті, 2001. – 28 с.

12. Суербаев Х.А., Жубанов К.А., Шалмагамбетов К.М. Катализ в нефтепереработке: учебное пособие. Часть 3. – Алматы: Қазақ университеті, 2002. – 56 с.
13. Суербаев Х.А., Жубанов К.А., Шалмагамбетов К.М. Каталитические процессы нефтеперерабатывающей промышленности: учебное пособие. – Алматы: Қазақ университеті, 2002. – 129 с.
14. Жусупова Г.Е. Биоорганическая химия: учебное пособие. Часть 1. – Алматы: Қазақ университеті, 2009. – 148 с.

Дополнительная:

1. Соколов Р.С. Химическая технология. – М.: Владос, 2003. – 2 том.
2. Альбицкая В.М., Бальян Х.В. и др. Лабораторные работы по органической химии / под ред. Гинзбурга. – М.: ВШ, 1982.
3. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. – М.: Химия. – 1974.
4. Тюкавкина Н.А. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии. – М.: Дрофа, 2002.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. Содержание лекций, семинарских и лабораторных занятий дисциплины. Литература.....	5
2. Теоретические основы химии органических веществ (классификация органических реакций, электронные эффекты, тактика и стратегия органического синтеза).....	10
3. Этапы химико-технологического процесса. Параметры технологического режима химико-технологического процесса. Научные основы подготовки и переработки газообразного, жидкого и твердого видов сырья, их классификация. Принципы обогащения сырья	17
4. Гомолитические реакции. Теория технологических процессов галогенирования алканов, олефинов, аренов и алкиларенов	34
5. Теоретические вопросы гетеролитических процессов. Механизмы гетеролитических превращений и их особенности	66
5.1. Реакции замещения	67
5.2. Реакции присоединения	75
5.3. Реакции элиминирования	85
6. Ионно-каталитическое присоединение галогенов и гидрогалогенов в ряду алкенов и алкинов. Гидрогалогенирование спиртов. Электрофильное замещение в ряду аренов. Хлорирование спиртов и альдегидов.....	88
6.1. Присоединение галогенов по $C=C$ -связям и $C\equiv C$ -связям	88
6.2. Гидрогалогенирование по $C=C$ и $C\equiv C$ -связям	92
6.3. Гидрогалогенирование спиртов	98

6.4. Хлорирование ароматических соединений в ядро	99
6.5. Хлорирование спиртов, альдегидов и кетонов	102
7. Состав нефти и её свойства	105
8. Технология переработки нефти	123
9. Особенности развития нефтехимического синтеза и органических веществ. Теоретические основы производства углеводородного сырья, гидрогенизация твёрдого и жидкого топлива	137
10. Теоретические вопросы гидратации непредельных соединений на примере технологических схем гидратации олефинов и ацетилена. Дегидратация спиртов	151
11. Теория сравнительной кислотности органических соединений и химико-технологических процессов карбоновых кислот	173
12. Теоретические вопросы химической технологии реакции этерификации. Технология получения этилацетата. Гидролиз и аммонолиз сложноэфирной связи. Хлорирование и дегидратация карбоновых кислот	195
13. Технологические схемы получения субстанций из промышленно значимого растительного сырья	211
14. Технологические схемы производства различных лекарственных форм: капсулы и суппозитории	219
ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ	236
ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ	254
ЛИТЕРАТУРА	259

Учебное издание

*Жусупова Галия Евентаевна
Жусупова Айжан Избасаровна
Абилов Жарылкасын Абдурахитович*

**ТЕОРИЯ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Учебное пособие

Редактор Э. Сулейменова
Компьютерная верстка
и дизайн обложки Г. Калиевой

В оформлении обложки использованы фотографии с сайта
www.chemistry-2.com

ИБ № 8480

Подписано в печать 22.10.2015. Формат 60х84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Объем 16,43 п.л. Тираж 130 экз. Заказ № 2467.
Издательский дом «Қазақ университеті»
Казахского национального университета им. аль-Фараби.
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71.

Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».

Новые книги

издательского дома «КАЗАК УНИВЕРСИТЕТІ»

Куанышева Г.С. и др. Учебно-методические указания к практикумам по химии и технологии фосфатов. – 2015. – 166 с.

ISBN 978-601-04-1342-9

Настоящее учебно-методическое пособие содержит общее введение в предмет, основные способы переработки фосфорных руд на Р-удобрения, включая кислотный, кислотно-термический и термический методы. Особое внимание уделено современному механохимическому синтезу неорганических веществ, приведены примеры реализованных механохимических реакций, а также рекомендованных лабораторных работ в соответствии с оборудованием и реактивами кафедры.

Тумабаева А.М. Контроль качества полимерных материалов: учебное пособие. – 2015. – 109 с.

ISBN 978-601-04-1345-0

В учебном пособии изложены особенности процесса технологического контроля полуфабрикатов, измерение физико-технологических параметров и объемных характеристик исходного сырья, вопросы проведения входного контроля исходных веществ перед переработкой, а также методы идентификации полимерных материалов и методические указания по выполнению лабораторных работ. Учебное пособие предназначено для студентов и магистрантов факультета химии и химической технологии специализирующихся по химии высокомолекулярных соединений.

Романова С.М., Пономаренко О.И. Вопросы и упражнения по дисциплине ВОУД «Неорганическая химия»: учебное пособие. – 2015. – 142 с.

ISBN 978-601-04-1417-4

Пособие содержит вопросы и упражнения в виде тестов по курсу «Неорганическая химия». Учебное пособие может быть рекомендовано для самостоятельной работы при подготовке к В ОУД студентам вузов, обучающимся по специальности «Химическая технология неорганических веществ», а также будет полезной преподавателям, студентам, магистрантам, PhD докторантам высших учебных заведений химических специальностей.

Кудреева Л.К., Курбатов А.П. Руководство по выполнению работ практикума «Технология электрохимических производств». – 2015. – 56 с.

ISBN 978-601-04-1295-8

Настоящее учебное пособие представляет собой курс лабораторных занятий по технологии электрохимических производств. В практикуме представлены краткие теоретические сведения, лабораторные работы и контрольные вопросы по основным разделам прикладной электрохимии. Оно содержит сведения о принципах и методах, используемых в электрохимическом производстве и предназначено для студентов специальностей «Химия», «Химическая технология неорганических веществ», а также слушателей ИПК.

Суербаев Х.А. Мұнайхимиялық синтез: оқу құралы. – 2015. – 212 б.

ISBN 978-601-04-1400-6

Оқу құралында мұнайхимиялық синтез технологиясының негіздері қарастырылған; шикізат түрлері мен мұнайхимиялық өндірістер, мұнай мен газдан алынатын көмірсутек шикізатын бөліп алу және айыру үдерістері (процестері) және маңызды мұнайхимиялық синтездердің технологиясының негіздері жөнінде мәліметтер келтірілген. Басты мұнайхимиялық үдерістердің химизміне ерекше көңіл бөлінген.

По вопросам приобретения обращаться в отдел продаж издательства «Казак университеті». Контактные тел.: 8 (727) 377-34-11, 328-56-51.

E-mail: baspa@kaznu.kz, сайт: www.read.kz, www.magkaznu.com