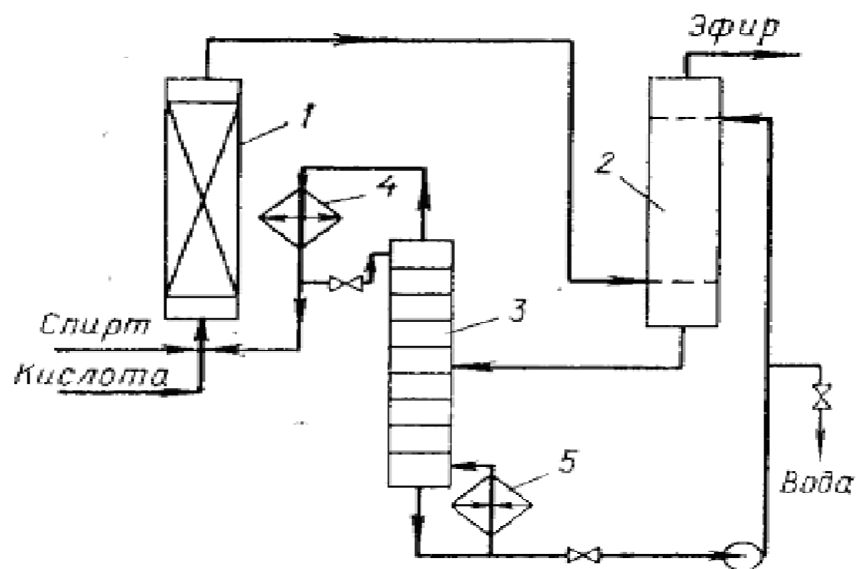


Л. М. ПОПОВА

ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Часть II



Санкт-Петербург
2019

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

Л. М. ПОПОВА

**ТЕХНОЛОГИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Часть II

**Санкт-Петербург
2019**

УДК 547(075)
ББК 24.23 я 7
П 580

Попова Л.М.

ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ: учебное пособие / ВШТЭ
СПбГУПТД. – СПб., 2019. Часть II. – 65 с.: ил. 20.

В учебном пособии представлены сведения об основных химических процессах органического синтеза. Материал изложен по видам типовых технологических схем: нитрование, этерификация, алкилирование, окисление, гидрирование и дегидрирование, конденсация и гидролиз.

Приведены основные характеристики и закономерности процессов, принципиальные технологические схемы и химические реакции, лежащие в основе технологии и типы аппаратов.

Учебное пособие предназначено для студентов химико-технологического факультета, обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология».

Рецензенты: канд.хим. наук, доцент кафедры физ. и кол. химии ВШТЭ
СПбГУПТД Е.Ю. Демьянцева;
д-р хим. наук, профессор кафедры технологии
лесохимических производств, химии древесины и
биотехнологии СПбГЛТУ им. С.М. Кирова, засл. деятель
науки РФ А.В. де Векки

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом ВШТЭ
СПбГУПТД в качестве учебного пособия

© Высшая школа технологии
и энергетики СПбГУПТД, 2019
© Попова Л.М., 2019

ВВЕДЕНИЕ

В курсе «Технология органических веществ» излагаются сведения, касающиеся широкого ассортимента органических химических продуктов, из которых специализированные отраслевые предприятия изготавливают конкретную продукцию, имеющую спрос у потребителя. В начале курса рассматриваются сырьевые источники для химии органических веществ (часть I). Затем обсуждаются химические процессы, которые рассматриваются с анализом экономики, механизма превращения, кинетики, термодинамики, влияния условий на течение процесса, техники безопасности и требований экологии. Технологии отдельных продуктов обсуждаются только как пример реализации общих закономерностей в частном случае.

Цель пособия – познакомить студентов с основными вопросами химии и технологии органических веществ.

Настоящая дисциплина опирается на курсы органической химии, физической химии, общей химической технологии, процессов и аппаратов и экономики.

Учебное пособие предназначено для студентов химико-технологического факультета, обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология».

Глава 3. ПРОЦЕССЫ НИТРОВАНИЯ

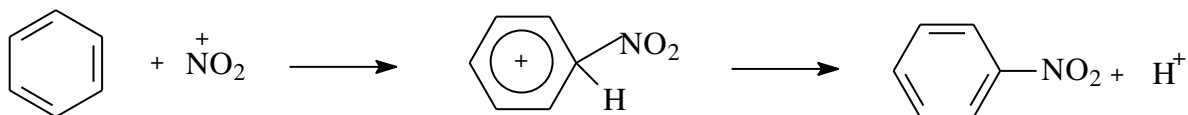
Нитрогруппа может быть введена в органическую молекулу различными синтетическими методами, зависящими от класса исходных углеводородов. В промышленности главное значение имеют следующие:

- 1) нитрование в ароматическое ядро;
- 2) нитрование насыщенных углеводородов.

3.1. Нитрование ароматических соединений

Нитрование ароматических соединений чаще всего проводят смесью азотной и серной кислот. Серная кислота одновременно является катализатором и водоотнимающим средством, и веществом, способствующим полному использованию азотной кислоты и препятствующим окислительным процессам.

В нитрующей смеси происходит кислотно-основное взаимодействие, которое ведет к образованию активного нитрующего агента – иона нитрония N^+O_2 , атакующего ароматическое ядро:



Нитрование ароматических соединений принадлежит к реакциям электрофильного замещения. Ввиду значительного дезактивирующего влияния нитрогруппы каждая последующая стадия нитрования протекает значительно медленнее предыдущей $[(k_n/k_{n-1}) \ll 1]$. Поэтому реакцию можно осуществить с высоким выходом любого из продуктов последовательно-параллельного замещения (моно-, ди- или тринитропроизводных), подбирая нитрующий агент и температуру. Условия реакции, определяемые в основном температурой процесса и нитрующей способностью серно-азотной смеси, зависят от реакционной способности ароматического соединения. Нитрование ароматических соединений является необратимой и сильно экзотермической реакцией (~151 кДж на одну нитрогруппу).

Технология процесса (рис. 3.1). При нитровании углеводородов или хлорпроизводных реакционная масса состоит из двух несмешивающихся жидкостей. Во избежание местных перегревов и побочных реакций окисления необходимо интенсивное охлаждение и перемешивание, Все это способствует ускорению процесса. Нитрование обычно проводят в каскаде реакторов с мешалками, после каждого аппарата установлен сепаратор для отделения

органической фазы от нитрующей смеси. При этом свежую нитрующую смесь (или углеводород) подают в последний реактор, где необходимы наиболее жесткие условия для исчерпывающего нитрования исходного вещества. Отработанные кислоты из этого реактора отделяют и направляют в предыдущий аппарат и т.д.; так совершается противоток нитрующей смеси по отношению к органическому реагенту.

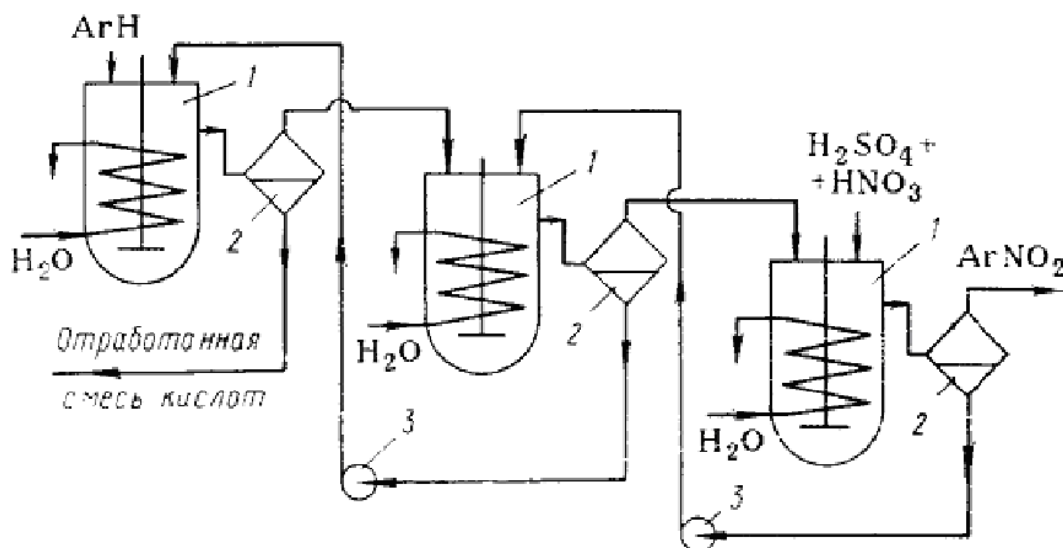


Рис. 3.1. Реакционный узел для нитрования ароматических соединений:
1 – нитраторы; 2 – сепараторы; 3 – насосы

Ароматические нитросоединения играют важную роль как взрывчатые вещества и промежуточные продукты для получения, главным образом, аминов (анилин из нитробензола, толуидины из мононитротолуола, *м*-фенилендиамин и *м*-толуилендиамин из динитробензола и динитротолуола). Нитрофенолы обычно получают через стадию сульфирования (сами фенолы легко окисляются азотной кислотой):

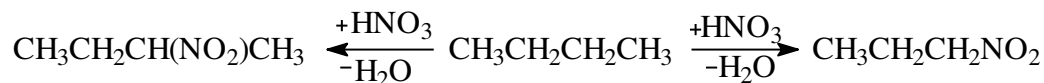


Нитрофенолы применяют для ряда синтезов, в том числе в производстве средств защиты растений, обладающих высокой инсектицидной активностью.

3.2. Нитрование парафинов

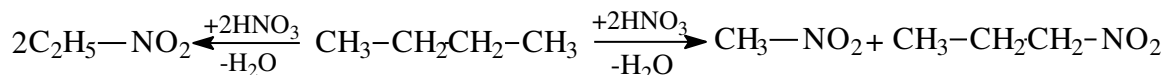
Нитрование парафинов было впервые осуществлено М.И. Коноваловым в конце XIX в. В дальнейшем практическое значение получили следующие методы нитрования парафинов: 1) в газовой фазе при 350-500 °С с помощью 40-70%-й азотной кислоты; 2) в жидкой фазе при 100-200 °С с 50-70%-й азотной кислотой; 3) в жидкой или газовой фазе диоксидом азота.

При нитровании парафинов, так же как и в процессах их хлорирования, нитрогруппа вступает в любое положение в исходном углеводороде, замещая атомы водорода при различных углеродных атомах; их реакционная способность изменяется в том же порядке, что и при хлорировании парафинов: *трет-* > *втор-* > *перв-*. Повышение температуры ведет к выравниванию реакционной способности, но в любом случае (когда это возможно исходя из строения исходного углеводорода) образуется смесь изомерных нитропарафинов, причем изомеризации углеродного скелета не происходит:



Нитрогруппа сильно препятствует дальнейшему замещению, поэтому при газофазном нитровании, которое всегда осуществляют с избытком углеводорода (от 3:1 до 10:1), динитропроизводные не образуются. Однако в случае жидкофазного нитрования моонитросоединение растворяется в азотной кислоте значительно лучше, чем исходный углеводород, и наблюдается образование динитропроизводных.

В процессах высокотемпературного газофазного нитрования парафинов всегда получают также низшие нитропарафины, образующиеся в результате деструкции углеродной цепи. Состав их соответствует расщеплению любой связи С-С в исходной молекуле:



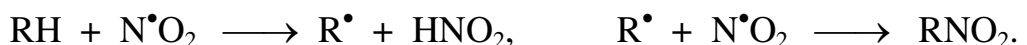
Этот процесс можно назвать деструктивным нитрованием. Для разветвленных углеводородов он наблюдается в меньшей степени, чем для парафинов с прямой цепью.

Главной нежелательной реакцией во всех процессах нитрования является окисление парафинов азотной кислотой или диоксидом азота. Вследствие этого выход по азотной кислоте довольно низкий — большей частью 50-80 %. В продуктах окисления обнаружены альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты, оксид и диоксид углерода и др. С другой стороны, за счет восстановления нитрующего агента получают низшие оксиды азота и даже свободный азот. Окислительные процессы усиливаются с повышением температуры. Поэтому для каждого углеводорода найдена оптимальная температура нитрования, позволяющая получать нитросоединения с высокими выходами. При нитровании диоксидом азота эта температура ниже, чем при использовании азотной кислоты.

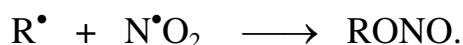
Реакция нитрования парафинов относится к *свободно-радикальным* процессам. Свободные радикалы возникают за счет гомолитического расщепления азотной кислоты и последующего взаимодействия образовавшихся частиц с углеводородом:



Диоксид азота, выделившийся при первой из реакций, или тот, что используется в качестве нитрующего агента, также способен реагировать с углеводородом, отрывая от него атом водорода (это объясняется строением диоксида азота, имеющего неспаренный электрон). Основная реакция нитрования протекает путем взаимодействия свободных радикалов с диоксидом азота, что не позволяет развиваться цепному процессу:



Процессы деструктивного нитрования и окисления обусловлены образованием азотистой кислоты, а также образованием нитритов:



Условия проведения процесса. Из реакций газофазного нитрования парафинов промышленное значение получил процесс нитрования пропана 40-70%-й азотной кислотой. Оптимальная температура составляет 400-450 °С при времени контакта 0,5-2 с и давлении 0,5-1 МПа, мольное отношение пропана к азотной кислоте около 5:1. Смесь получаемых нитропарафинов содержит 25 % нитрометана (т.кип. 101,2 °С), 10 % нитроэтана (т.кип. 114 °С), 25 % 1-нитропропана (т.кип. 131,6 °С) и 40 % 2-нитропропана (т.кип. 120,3 °С). Их можно разделить ректификацией.

Нитропарафины являются бесцветными жидкостями со слабым запахом. Они применяются в качестве растворителей и приобрели большое значение как промежуточные продукты органического синтеза. Из них получают нитроспирты, аминоспирты, нитроолефины, ряд новых взрывчатых веществ [например, три(нитроксиметил)нитрометан] и другие ценные вещества.

Технологическая схема газофазного нитрования пропана азотной кислотой изображена на рис. 3.2. Процесс осуществляется в цилиндрическом аппарате 2 адиабатического типа, не имеющем теплообменных устройств. Тепло реакции расходуется на нагревание исходного углеводорода и испарение азотной кислоты, которую впрыскивают в реакционное пространство через форсунки, расположенные в разных точках по высоте аппарата. Этим достигается большой избыток углеводорода по отношению к кислоте во всем

объеме реактора, предотвращается возможность образования взрывоопасных смесей, перегревов и слишком глубокого окисления. Подогретый пропан поступает в низ реактора. Продукты нитрования и окисления вместе с непрореагировавшим пропаном, который берут в значительном избытке, охлаждаются водой в холодильнике 3 и поступают в абсорбер 4 для улавливания продуктов окисления (альдегиды и кетоны) и конденсации нитросоединений. Абсорбер орошается водным раствором гидроксил-аминхлорида, связывающего летучие карбонильные соединения в виде оксимов. Жидкость из куба абсорбера направляется в отпарную колонну 6, где нитропарафины, а также альдегиды и кетоны, образовавшиеся при гидролизе оксимов, отгоняются от абсорбента, который после охлаждения в теплообменнике 5 возвращают в абсорбер. Пары из отпарной колонны 6 конденсируются в конденсаторе 7, в сепараторе 8 разделяются на два слоя.

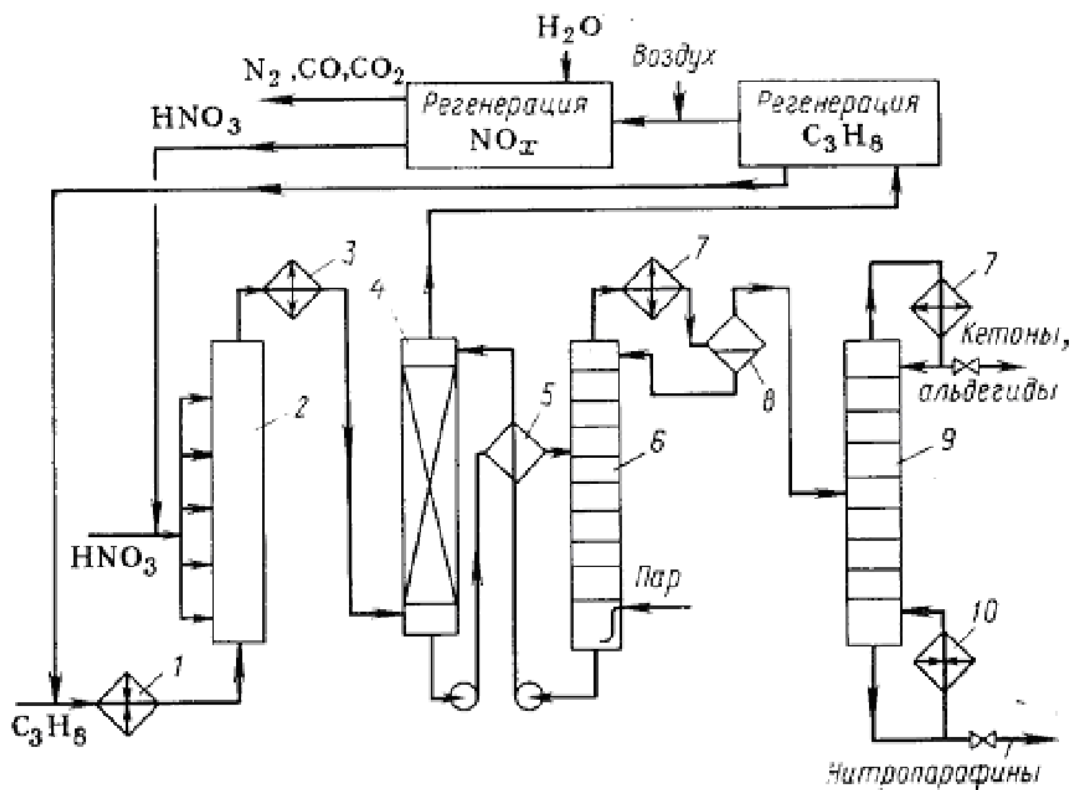


Рис. 3.2. Технологическая схема нитрования пропана: 1 – подогреватель; 2 – реактор; 3 – холодильник; 4 – абсорбер; 5 – теплообменник; 6 – отпарная колонна; 7 – конденсатор; 8 – сепаратор; 9 – ректификационная колонна; 10 – кипятильник

Нижний, водный слой возвращают на верхнюю тарелку отпарной колонны, а верхний, органический слой направляют в ректификационную колонну 9. Там отгоняются легколетучие альдегиды и кетоны, а смесь нитропарафинов собирается в кубе колонны. Нитропарафины поступают на

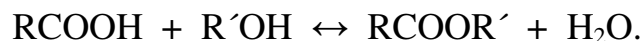
дальнейшую переработку, состоящую в их очистке и ректификации, при которой последовательно отгоняют воду, нитрометан, нитроэтан, 2-нитропропан и 1-нитропропан. Экономичность процесса в значительной степени зависит от возможности регенерации пропана и оксидов азота, присутствующих в газах, уходящих из абсорбера. Эти газы содержат ~ 85 % C_3H_8 и 10 % NO. В системе регенерации пропан выделяют из смеси путем компримирования и охлаждения или абсорбции керосином, в котором нерастворимы другие компоненты (N_2 , CO, CO_2). К оставшемуся газу добавляют воздух, образовавшийся диоксид азота улавливают водой или разбавленной азотной кислотой. При этом оксиды азота превращают в азотную кислоту, а остаточный газ сбрасывают в атмосферу. Регенированный пропан и азотную кислоту смешивают со свежими реагентами и возвращают в нитратор.

Производство нитропарафинов описанным методом является взрывоопасным. Кроме того, аппаратура подвергается действию сильноагрессивной азотной кислоты при высокой температуре, и для изготовления аппаратуры применяют легированную сталь, ферросилид, титан и тантал (последний стоек к действию азотной кислоты при любых условиях).

Глава 4. ПРОЦЕССЫ ЭТЕРИФИКАЦИИ

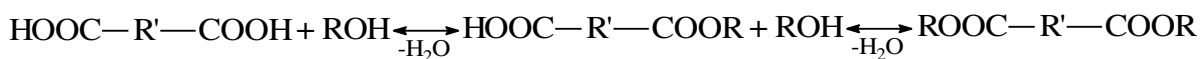
4.1. Характеристика процесса этерификации

Реакциями этерификации в широком смысле слова называют все процессы, ведущие к образованию сложных эфиров. Этерификация имеет большое прикладное значение:

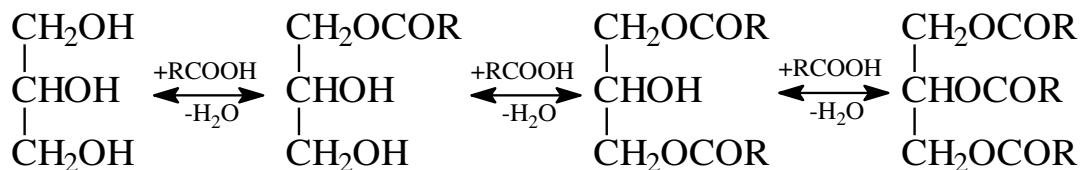


Реакция носит обратимый характер.

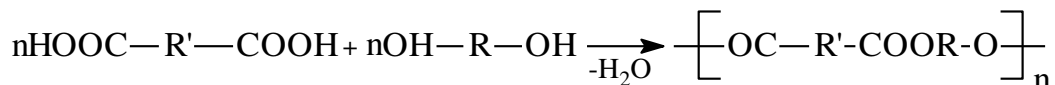
а) Использование двухосновной кислоты дает два ряда эфиров: *кислые* и *средние* (зависит от соотношения исходных реагентов):



б) Использование двух- и многоатомных спиртов дает полные и неполные сложные эфиры (также зависит от соотношения реагентов):



Когда и кислота, и спирт являются, по меньшей мере, бифункциональными, процесс протекает с образованием высокомолекулярных соединений. На этом основан синтез полиэфиров:

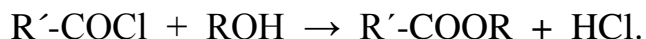


Все рассмотренные реакции равновесны, причем обратный процесс называется гидролизом (или омылением) сложных эфиров. Этерификацию спиртов карбоновыми кислотами можно проводить в отсутствие катализаторов, однако в этом случае она протекает медленно и для достижения достаточной скорости требуется высокая температура (200-300 °С). Все же, когда примесь катализатора плохо отмывается и ухудшает качество продукта, используют некаталитический процесс.

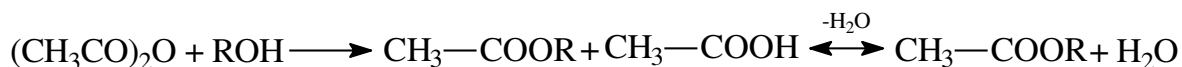
В присутствии кислотных катализаторов (серная, соляная и арилсульфокислоты, ионообменные смолы) этерификация и гидролиз сложных эфиров протекают при 70-150 °С. Такой же метод, проводимый в жидкой фазе, - обычный для синтеза большинства сложных эфиров. Катализаторами могут

служить гетерогенные контакты кислого типа (окись алюминия, алюмосиликаты, фосфаты). В этом случае этерификация проводится в газовой фазе, но такой метод применяют относительно редко.

Хлорангидриды карбоновых кислот также пригодны для этерификации, но их применение ограничено ввиду большой стоимости хлорангидридов по сравнению с кислотами:

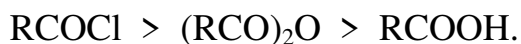


Вместо хлорангидридов можно применять ангидриды кислот. Их реакции со спиртами протекают в две стадии: в начале образуются сложный эфир и кислота, и в ряде случаев (например, получение ацетата целлюлозы) процесс на этом заканчивается. Однако в более жестких условиях выделившаяся кислота этерифицирует спирт по обратимой реакции, причем используются обе ацильные группы ангидрида:



Первая стадия протекает при небольшом нагревании и ускоряется сильными минеральными кислотами. Очевидно, что вторая стадия аналогична этерификации свободными кислотами и тоже требует кислотных катализаторов. Этерификация ангидридами кислот, обычно более дорогими, чем сами кислоты, тоже имеет ограниченное применение, но она становится типичной при использовании доступных циклических ангидридов двухосновных кислот (фталевого, малеинового и др.).

Из перечисленных этерифицирующих агентов наиболее активны хлорангидриды, меньше – ангидриды кислот, еще меньше – сами карбоновые кислоты:



К рассматриваемому классу реакций относятся также:

$RCOOR' + R''OH \leftrightarrow RCOOR'' + R'OH$ – алкоголиз сложных эфиров;

$RCOOR' + R''COOH \leftrightarrow R''COOR' + RCOOH$ – ацидолиз сложных эфиров;

$RCOOR' + R''COOR''' \leftrightarrow RCOOR''' + R''COOR'$ - переэтерификация.

Все эти реакции являются реакциями обменного разложения сложных эфиров со спиртами, кислотами или другими сложными эфирами и катализируются сильными кислотами.

Также важен способ прямой этерификации карбоновых кислот олефинами без стадии гидратации олефинов в спирты; реакция ускоряется катализаторами кислотного типа:



4.2. Термодинамика реакций этерификации

Взаимодействие спиртов с карбоновыми катализаторами в жидкой фазе протекает практически без какого-либо поглощения или выделения тепла ($\Delta H=0$). Соответственно, алкоголиз, ацидолиз и переэтерификация также характеризуются тепловым эффектом, близким к нулю. Следовательно, константы равновесия этих реакций не зависят от температуры. В отличие от этого этерификация спиртов хлорангидридами кислот, а также первая стадия этерификации спиртов ангидридами являются экзотермическими процессами.

Щелочной гидролиз сложных эфиров протекает с тепловым эффектом, равным теплоте нейтрализации образующейся кислоты.

Как уже отмечалось, реакции этерификации, гидролиза, ацидолиза, алкоголиза и переэтерификации сложных эфиров обратимы. Константа равновесия реакции этерификации

$$K = \frac{[RCOOR'] \cdot [H_2O]}{[RCOOH] \cdot [R'OH]}$$

зависит от строения кислоты и спирта, причем особенно сильно от строения спирта. Для первичных насыщенных спиртов с прямой цепью константа равновесия при жидкофазной этерификации их уксусной кислотой равна 4–4,5 (при стехиометрическом количестве кислоты и спирта в исходной смеси это соответствует равновесной степени конверсии 66–68 %). Удлинение углеводородной цепи в молекуле спирта ведет к некоторому уменьшению константы равновесия. Вторичным насыщенным спиртам, а также аллиловому и бензиловому спиртам соответствует более низкое значение константы равновесия – от 2 до 2,5. Наименее благоприятно состояние равновесия при этерификации третичных спиртов и фенолов: константы равновесия для них очень малы и при стехиометрическом соотношении исходных реагентов дают равновесную степень конверсии всего 6–10 %. Вследствие этого третичные спирты и фенолы этерифицируют обычно не свободными кислотами, а более активными хлорангидридами и ангидридами.

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

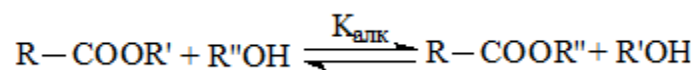
В отличие от реакций в жидкой фазе паровая этерификация карбоновых кислот спиртами является экзотермической и имеет более высокую константу

равновесия, зависящую от температуры. Так, при получении этилацетата в паровой фазе она равна 30 при 150 °С и 9 при 300 °С.

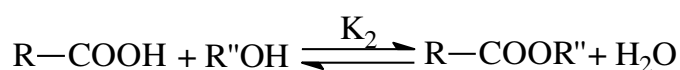
Этерификация спиртов неорганическими кислотами (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3BO_3 и т.д.) тоже обратима, причем в случае угольной, фосфорной и кремниевой кислот условия равновесия столь невыгодны для получения эфиров, что для их синтеза приходится использовать хлорангидриды этих кислот.

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. Когда это невозможно, а также во всех процессах парафазной этерификации, с целью повышения равновесной степени конверсии берут избыток одного из реагентов, обычно наиболее дешевого. В обратном процессе – при гидролизе сложных эфиров – для увеличения степени конверсии, очевидно, необходимы другие условия, а именно проведение реакции в избытке воды.

Положение равновесия при алкоголизе, ацидолизе и переэтерификации определяется равновесием соответствующих процессов этерификации. Например, при алкоголизе и получении тех же сложных эфиров этерификацией имеем:



$$K_{\text{алк}} = \frac{[\text{RCOOR}''] \cdot [\text{R}'\text{OH}]}{[\text{RCOOR}'] \cdot [\text{R}''\text{OH}]}$$



$$K_1 = \frac{[\text{RCOOR}'] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}] \cdot [\text{R}'\text{OH}]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{RCOOR}'] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}] \cdot [\text{R}''\text{OH}]}$$

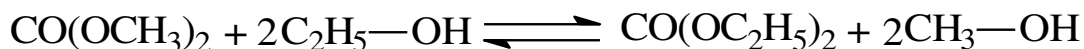
Делением двух последних друг на друга получаем:

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{[\text{RCOOR}''] \cdot [\text{R}'\text{OH}]}{[\text{RCOOR}'] \cdot [\text{R}''\text{OH}]} = K_{\text{алк}},$$

т.е. константа равновесия при алкоголизе равна частному от деления констант равновесия соответствующих реакций этерификации. Вследствие этого равновесие реакций алкоголиза сильно зависит от строения спиртового остатка сложного эфира и реагирующего с ним спирта. Очевидно, алкоголиз, например,

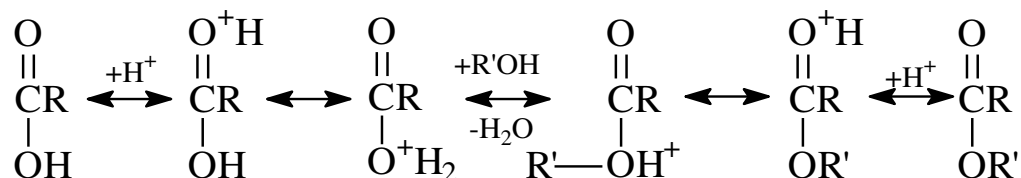
этиловых эфиров третичными спиртами и фенолами имеет ничтожную константу равновесия, но обратимый процесс будет протекать почти до полной конверсии.

При алкоголизе сложных эфиров применяются методы повышения степени конверсии, аналогичные используемым в случае этерификации. Наибольший эффект дает удаление образующегося спирта из сферы реакции, в связи с чем алкоголиз проводится в большинстве случаев с целью получения эфиров более высококипящих спиртов, например:



4.3. Механизм реакции этерификации

В большинстве случаев этерификация протекает по бимолекулярному механизму с разрывом ацил-кислородной связи, когда самой медленной стадией является атака протонированной кислоты молекулой спирта:



Все стадии равновесны, и обратная их последовательность ведет к гидролизу (или к алкоголизу, если вместо воды взять спирт).

Данному механизму соответствует кинетическое уравнение:

$$r = k_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot \left\{ [\text{RCOOH}] \cdot [\text{R}'\text{OH}] - \frac{1}{k} \cdot [\text{RCOOR}'] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \right\},$$

где k_1 – константа скорости прямой реакции;

k – константа равновесия.

В практических условиях, при удалении из смеси летучих продуктов реакции (воды или эфира) их концентрация снижается, причем ее можно найти лишь с учетом кинетики массообмена. При некаталитической этерификации порядок прямой реакции по кислоте повышается, по разным данным до 1,5 – 2, что объясняют автопротолизом кислоты или же тем, что одна из ее молекул осуществляет кислотный катализ процесса. Этому соответствует кинетическое уравнение:

$$r = k_1 \cdot [\text{RCOOH}]^{0.5+2} \cdot \left\{ [\text{RCOOH}] \cdot [\text{R}'\text{OH}] - \frac{1}{k} \cdot [\text{RCOOR}'] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \right\}.$$

Механизм этерификации ангидридами при кислотном катализе аналогичен рассмотренному ранее. Процесс четко делится на две стадии (рис. 4.1): быстрая реакция с ангидридом, которая описывается таким кинетическим уравнением:

$$r = k \cdot [H^+] \cdot [(RCO_2)O] \cdot [R'OH],$$

и медленная этерификация образующейся карбоновой кислотой, для которой верно первое из выведенных уравнений.

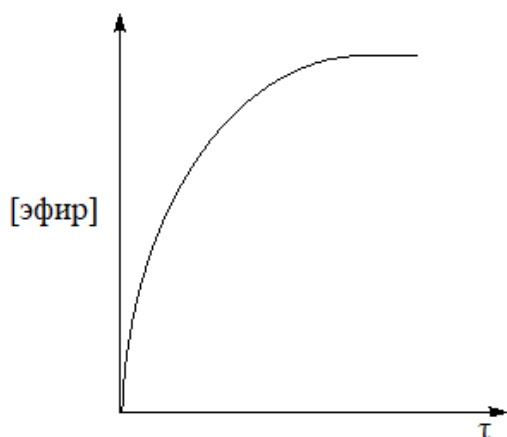
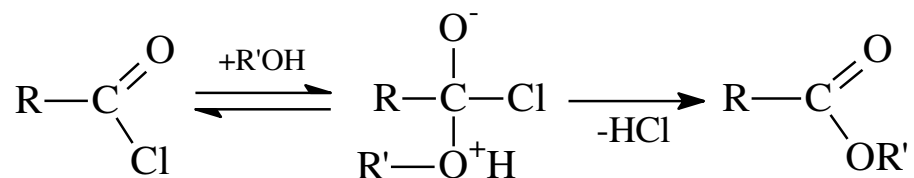


Рис. 4.1. Зависимость концентрации эфира [эфир] при этерификации спиртов ангидридами от времени реакции τ

При этерификации хлорангидридом кислотный катализ отсутствует или выражен слабо. Бимолекулярному механизму реакции



соответствует катализ II-го порядка:

$$r = k \cdot [RCOCl] \cdot [R'OH].$$

Зависимость реакционной способности кислотной и спиртовой компоненты от их строения одинакова при этерификации кислотами, ангидридами и хлорангидридами. Строение спирта влияет на скорость реакции таким же образом, как на ее равновесие, т.е. с удлинением и разветвлением алкильной группы скорость реакции снижается. Особенно медленно этерифицируются третичные спирты и фенолы – для них скорость реакции

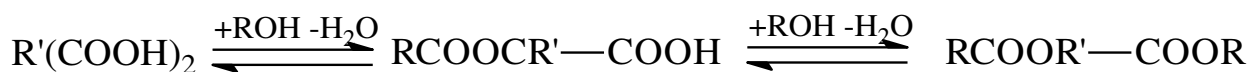
примерно в 100 раз меньше, чем для первичных спиртов, вторичные спиртовые группы этерифицируются в 6 – 10 раз медленнее первичных.

Структурные изменения в молекуле карбоновой кислоты влияют на скорость этерификации противоположно их влиянию на равновесие. Так, удлинение и разветвление углеродной цепи карбоновой кислоты, которая, как упоминалось ранее, ведет к увеличению константы равновесия, снижает скорость реакции. Особенно медленно реагируют тризамещенные уксусные и ароматические кислоты: скорость их этерификации в 40 – 100 раз меньше, чем для уксусной кислоты. Наоборот, муравьиная кислота обладает самой высокой реакционной способностью.

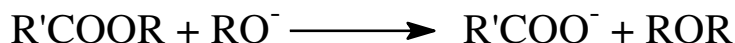
В случае многоосновных кислот или их хлорангидридов первая функциональная группа реагирует быстрее последующих, но если они разделены достаточно длинной углеродной цепью, это различие становится небольшим. По этой причине данное явление особенно ярко проявляется для многоосновных кислот и хлорангидридов, у которых функциональные группы находятся при одном и том же атоме (H_2SO_4 , COCl_2 , POCl_3). Для них различие в реакционной способности при последовательной этерификации столь велико, что путем выбора условий реакции и дозирования спирта удается четко отделить каждую из стадий:



Для многоосновных карбоновых кислот или спиртов устанавливаются равновесия:



и для получения продуктов неполной этерификации нужно брать соответственное количество спирта (или кислоты), возвращая побочные вещества на этерификацию. Кроме реакций с разрывом ацил-кислородной связи, этерификация и превращения сложных эфиров возможны и с разрывом алкил-кислородной связи, что особенно характерно для эфиров третичных спиртов и эфиров серной и сульфокислот. Так, при алкоголизе и переэтерификации при катализе алкоголем последний постепенно расходуется, и реакция замедляется, причем образуется простой эфир:



Промежуточное образование карбокатиона может вызвать побочное образование не только простых эфиров, но и олефинов:



Эти реакции алкилирования и расщепления становятся целевыми для некоторых реакций эфиров арилсульфокислот и серной кислоты.

4.4. Этерификация при катализе сульфокатионитом

Получаемые продукты. Сложные эфиры карбоновых кислот имеют важное практическое значение в качестве растворителей, гидравлических жидкостей, смазочных масел, пластификаторов и мономеров.

Растворители: этилацетат, изобутилацетат, изопропилацетат и другие, затем моноацетат- и диацетатэтиленгликоля, триацетат глицерина (триацетин).

Этерификация при гетерогенном катализе. При катализе протонными кислотами обязательна последующая стадия нейтрализации продукта. В большинстве случаев эфир остаётся в кубе, и после нейтрализации кислоты необходима промывка эфира. Все это ведет к повышенному расходу реагентов, потере эфира и образованию сточных вод. Поэтому в последние годы получает распространение гетерогенный катализ этерификаций, особенно с помощью сульфокатионитов при температуре до 150-160 °С.

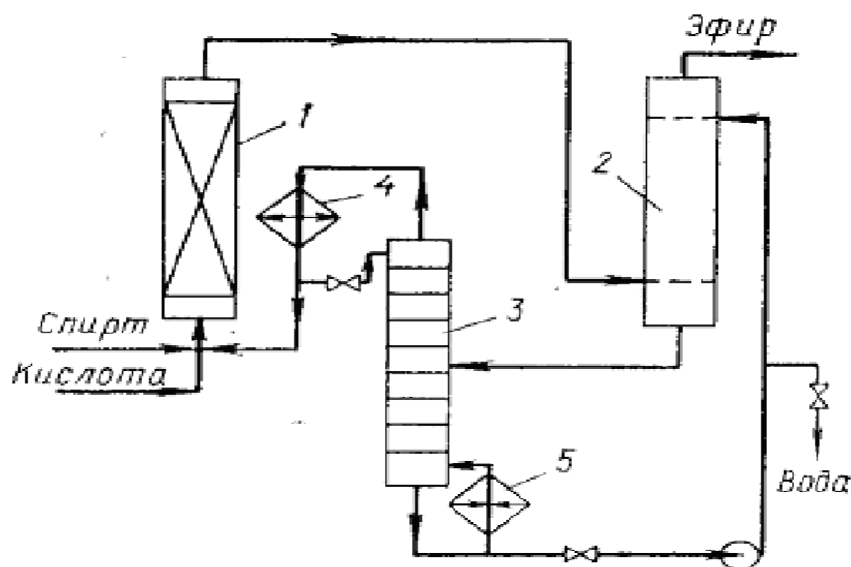


Рис. 4.2. Технологическая схема этерификации при катализе сульфокатионитом: 1 – реактор; 2 – экстракционная колонна; 3 – колонна рекуперации спирта; 4 – конденсатор; 5 – кипятильник

Процесс ведут в колонном реакторе 1 (рис. 4.2) 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. Технологическая схема включает в себя адиабатический реактор 1 с насадкой (сульфокатионит), в который, смешиваясь, поступают спирт и кислота, затем реакционная масса переходит в экстракционную колонну 2, где извлекают водой избыток спирта (и непревращенную кислоту). С низа колонны 2 водный спирт поступает в отпарную колонну 3 для отгонки спирта, возвращаемого на реакцию в реактор 1. Вода, подаваемая на экстракцию, тоже рециркулирует; из системы выводят только небольшое количество воды, из которой регенерируют непревращенную кислоту. С верха колонны 2 отводят образовавшийся эфир.

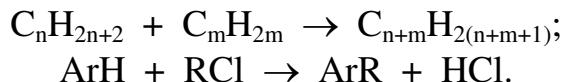
Глава 5. ПРОЦЕССЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Алкилированием называют процесс введения алкильных групп в молекулы органических и ряда неорганических веществ. Эти реакции имеют большое практическое значение для синтеза алкилированных в ядро ароматических соединений, изопарафинов, многих меркаптанов и сульфидов, аминов, веществ с простой эфирной связью, элемент- и металлоорганических соединений, продуктов переработки α -оксидов и ацетилена. Процессы алкилирования часто являются промежуточными стадиями в производстве мономеров, моющих веществ и т.д.

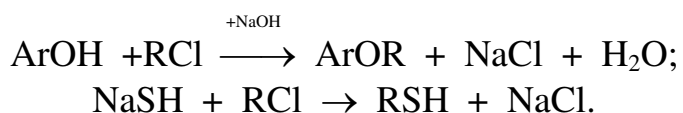
5.1. Характеристика процессов алкилирования

Классификация реакций алкилирования основана на типе вновь образующейся связи.

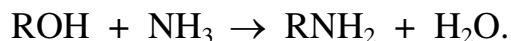
1. *Алкилирование по атому углерода (C-алкилирование)*. Состоит в замещении на алкильную группу атома водорода, находящегося при атоме углерода. К этому замещению способны парафины, но наиболее характерно алкилирование для ароматических соединений (реакция Фриделя-Крафтса):



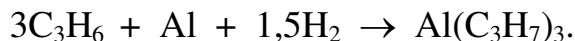
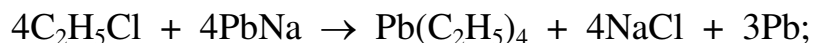
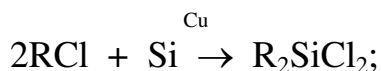
2. *Алкилирование по атомам кислорода и серы (O- и S-алкилирование)* представляет собой реакцию, в результате которой алкильная группа связывается с атомом кислорода или серы:



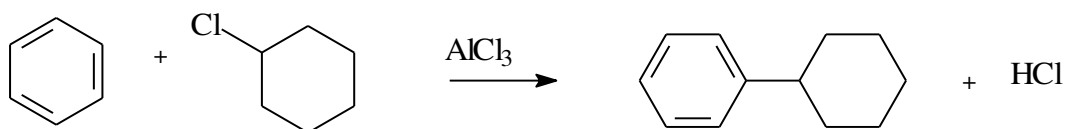
3. *Алкилирование по атому азота (N-алкилирование)* состоит в замещении атомов водорода в аммиаке или в аминах на алкильные группы. Это – важнейший из методов синтеза аминов:



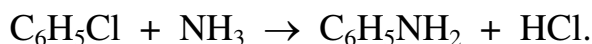
4. *Алкилирование по атомам других элементов (Si-, Pb-, Al-алкилирование)* – важнейший путь получения элемент- и металлоорганических соединений, когда алкильная группа непосредственно связывается с гетероатомом:



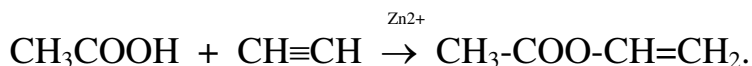
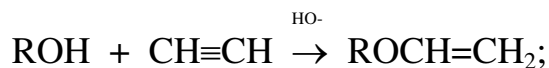
Другая классификация реакций основана на различиях в строении алкильной группы, вводимой в органическое или неорганическое соединение. Она может быть насыщенной ароматической (например, этильной и изопропильной) или циклической. В последнем случае реакцию можно назвать *циклоалкилированием*.



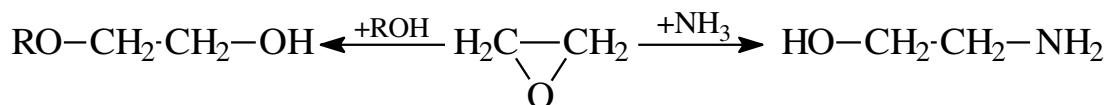
При введении фенильной или вообще арильной группы образуется непосредственная связь с углеродным атомом ароматического ядра (арилирование):



Введение винильной группы (*винилирование*) занимает особое место и осуществляется главным образом при помощи ацетилена:



Важнейшей из реакций введения замещенных алкильных групп является процесс *β-оксиалкилирования* (в частном случае *оксиэтилирования*), охватывающий широкий круг реакций оксидов олефинов:



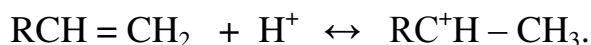
5.2. Алкилирующие агенты и катализаторы

Все алкилирующие агенты по типу связи, разрывающейся в них при алкилировании, целесообразно разделить на следующие группы:

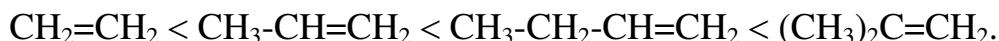
- 1) ненасыщенные соединения (олефины и ацетилен), у которых происходит разрыв π-электронной связи между атомами углерода;

- 2) хлорпроизводные с достаточно подвижным атомом хлора, способным замещаться под влиянием различных агентов;
- 3) спирты, простые и сложные эфиры, в частности оксиды олефинов, у которых при алкилировании разрывается углерод-кислородная связь.

Олефины (этилен, пропилен, бутены и высшие) имеют первостепенное значение в качестве алкилирующих агентов. Ввиду дешевизны ими стараются пользоваться во всех случаях, где это возможно. Главное применение они нашли для С-алкилирования парафинов и ароматических соединений. Они неприменимы для N-алкилирования и не всегда эффективны при S- и O-алкилировании и синтезе металлоорганических соединений. Алкилирование олефинами в большинстве случаев протекает по ионному механизму через промежуточное образование карбокатионов и катализируется протонными и апротонными кислотами. Реакционная способность олефинов при реакциях такого типа определяется их склонностью к образованию карбокатионов:



Это означает, что удлинение и разветвление цепи углеродных атомов в олефине значительно повышает его способность к алкилированию:

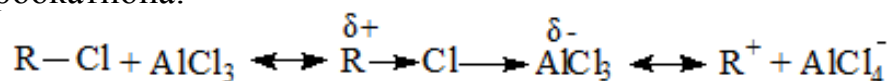


В ряде случаев алкилирование олефинами протекает под влиянием инициаторов радикально-цепных реакций, освещения или высокой температуры. Здесь промежуточными активными частицами являются свободные радикалы. Реакционная способность разных олефинов при таких реакциях значительно сближается.

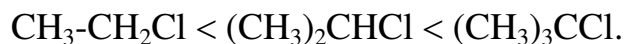
Хлорпроизводные являются алкилирующими агентами наиболее широкого диапазона действия. Они пригодны для С-, О-, S- и N-алкилирования и для синтеза большинства элемент- и металлоорганических соединений.

Алкилирующее действие хлорпроизводных проявляется в трех типах взаимодействия: в электрофильных реакциях, при нуклеофильном замещении и в свободнорадикальных процессах.

Механизм электрофильного замещения характерен для алкилирования по атому углерода, но в отличие от олефинов реакция катализируется только апротонными кислотами ($AlCl_3$, $FeCl_3$). Процесс идет с промежуточным образованием карбокатиона:



Реакционная способность алкилхлоридов зависит от поляризации связи C-Cl или от стабильности карбокатионов и повышается при удлинении и разветвлении алкильной группы:



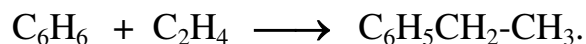
5.3. Алкилирование по атому углерода (С-алкилирование)

Алкилирование ароматических углеводородах (бензол, толуол и др.) относится к наиболее многотоннажным.

Этилбензол – $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5$ – бесцветная жидкость, т.кип. 136 °С. Его практическое значение состоит почти исключительно в дальнейшем превращении в стирол $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$, который является мономером для полимеров и синтетических каучуков.

Наиболее дешевый этилбензол получают, выделяя его из ксилольной фракции продуктов риформинга или пиролиза, где он содержится в количестве 10-15 %. Основная же масса этилбензола производится алкилированием бензола этиленом.

Получаемые продукты: этилбензол (используется для производства стирола), диэтилбензол (для получения дивинилбензола – мономера для ионообменных смол); аналогично – этилентолуол – заменитель стирола. Изопропилбензол; три- и тетраметилбензолы (псевдокумол – 1,2,4-триметилбензол, дуrol – 1,2,4,5-тетраметилбензол).



Технология процесса. Технология алкилирования ароматических углеводородов складывается из следующих стадий: подготовка исходных реагентов и катализатора, собственно алкилирования, переработка жидкой реакционной массы и выделение продуктов реакции.

Подготовка сырья. Бензол предварительно осушают с помощью азеотропной отгонки воды. Олефины поступают с установки крекинга, содержание примесей – не более 0,2-0,3 % (об.). Катализатор AlCl_3 – в виде каталитического комплекса: технический AlCl_3 и диалкилбензол с небольшой добавкой, например, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ – готовят в отдельном аппарате с мешалкой.

Технология процесса. Усовершенствованный процесс алкилирования (рис. 5.1) состоит в применении небольшого количества каталитического комплекса, растворяющегося в алкилате (гомогенное алкилирование). Реакцию проводят при 160-200 °С и давлении, необходимом для поддержания смеси в жидком состоянии. Каталитический комплекс – AlCl_3 .

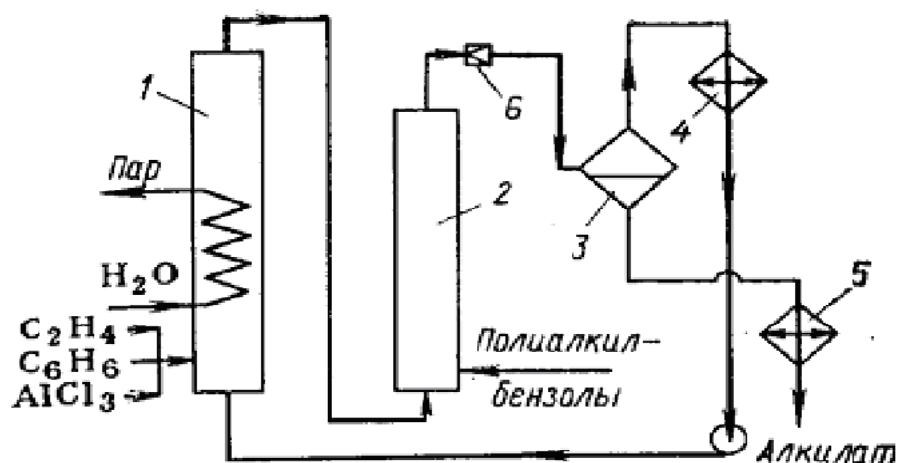


Рис. 5.1. Принципиальная технологическая схема гомогенного алкилирования бензола: 1 – алкилатор; 2 – переалкилатор; 3 – сепаратор; 4 – конденсатор; 5 – холодильник; 6 – дроссельный холодильник

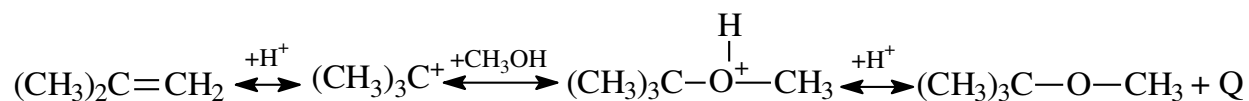
В алкилатор 1 подают этилен, бензол и небольшое количество каталитического комплекса. Тепло снимают кипящим водным конденсатом и регенерируют в технологический пар. Полученный алкилат поступает в переалкилатор 2, куда подают полиалкилбензолы со стадии разделения; они дают с бензолом дополнительное количество целевого продукта. Алкилат из аппарата 2 дросселируют до атмосферного давления, причем выделяющуюся энергию утилизируют для испарения части бензола, который конденсируют и возвращают на алкилирование. Жидкий алкилат из сепаратора 3 охлаждают и отправляют на нейтрализацию и последующее разделение.

5.4. Алкилирование по атому кислорода (О-алкилирование)

О-Алкилирование олефинов

Синтез трет-бутилметилового эфира, который используется как высокооктановый компонент моторных топлив.

Исходные реагенты: метанол и изобутен.



– кислотный катализ.

Равновесие смещается вправо в случае увеличения давления и снижения температуры. Катализатор – катионообменные смолы, температура 50-100 °С.

Технология процесса (рис. 5.2). Бутеновую фракцию очищают от бутадиена-1,3, свежий метанол и его рецикл подают в систему, состоящую из

двух последовательных колонных реакторов 1 и 2. В первом имеется подвижный слой катализатора (катионита) и производится охлаждение водой, во втором реакция протекает без охлаждения со стационарным слоем катионита. Реакционная масса поступает в ректификационную колонну 3, снабженную дефлегматором 4 и кипятильником 5. В ней отделяется легкая фракция (углеводороды C_4 с небольшим количеством метанола) от более тяжелой (*трет*-бутилметилвый эфир с основной частью метанола).

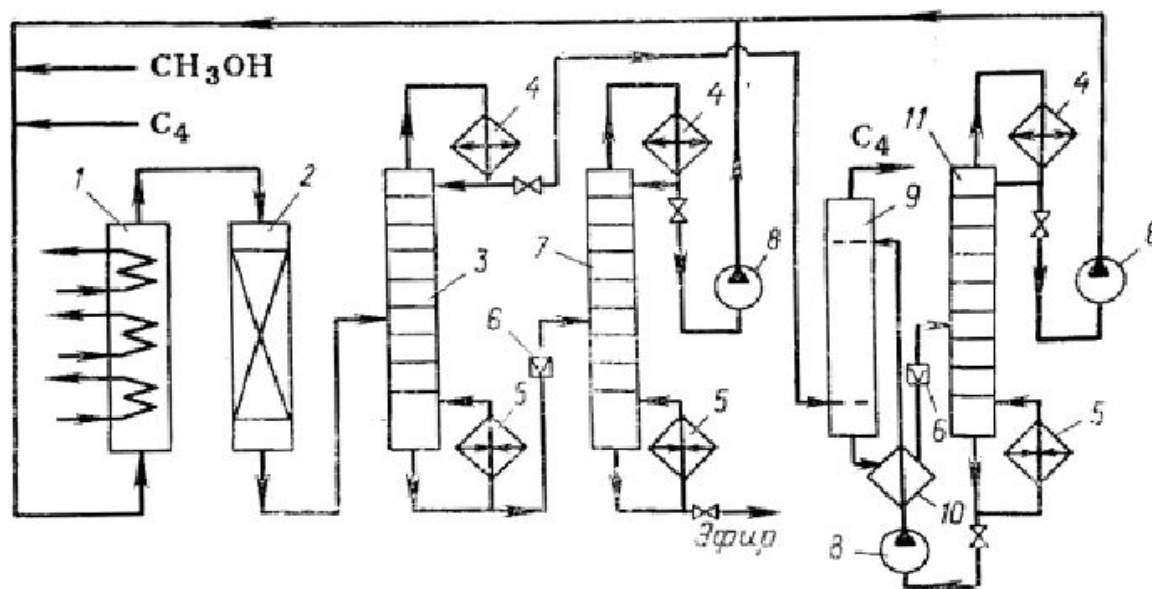


Рис. 5.2. Технологическая схема производства *трет*-бутилметилового эфира: 1, 2 — реакторы; 3 — колонна первичного разделения; 4 — дефлегматоры; 5 — кипятильники; 6 — дроссельные клапаны; 7, 11 — ректификационные колонны; 8 — насосы; 9 — экстракционная колонна; 10 — теплообменник

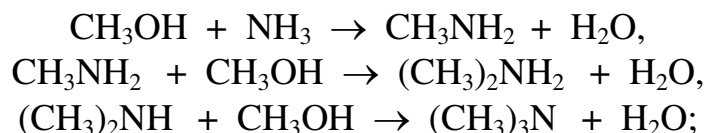
Последнюю подают в ректификационную колонну 7, из куба которой выходит товарный *трет*-бутилметилвый эфир, а метанол с верха колонны возвращают на реакцию. Легкая фракция после колонны 3 промывается водой в экстракционной колонне 9, где из углеводородов C_4 удаляют остаток метанола. Во фракции C_4 еще имеется немного воды и побочно образовавшегося диметилового эфира, которые удаляются дополнительной ректификацией, не отраженной на схеме.

Экстракт метанола с низа колонны 9 подогревается в теплообменнике 10 и в колонне 11 из него отгоняют метанол, возвращаемый на синтез. Вода с низа колонны 11 охлаждается в теплообменнике 10 за счет холодного экстракта колонны 9 и подается в верхнюю часть последней на экстракцию метанола. Синтез ведут при некотором избытке метанола по отношению к изобутену, чтобы получить фракцию, содержащую бутены и *n*-бутены с минимальной примесью изобутена.

5.5. N-Алкилирование

Для алкилирования аммиака или аминов по атому азота в качестве алкилирующих агентов чаще всего применяют хлорпроизводные и спирты. В отличие от многих реакций алкилирования, использование для этой цели олефинов ведет лишь к незначительному образованию аминов, а главными продуктами являются нитрилы.

Синтез аминов из спиртов. Реакция аммиака со спиртами, как и взаимодействие его с хлорпроизводными, является последовательно-параллельным процессом, сопровождающимся замещением одного за другим атомов водорода при азоте и образованием смеси первичных, вторичных и третичных аминов:



также идет процесс переалкилирования.

Наибольшее значение в промышленной практике получили гетерогенные катализаторы кислотного типа, в присутствии которых процесс проводится в газовой фазе при 350-450 °С. Чаще всего применяют оксид алюминия, алюмосиликаты, фосфаты алюминия, фосфат аммония.

Алкилирование аммиака спиртами в значительных масштабах применяют для синтеза низших алифатических аминов.

Полученные продукты: метиламин CH_3NH_2 (т.конд. -6,8 °С), диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (т.конд. 7,4 °С), триэтиламин $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (т.конд. 3,5 °С) при обычных условиях являются газообразными веществами. Этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (т.кип. 16,5 °С), диэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (т.кип. 55,9 °С) и триэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (т.кип. 89,5 °С) представляют собой жидкости. Все эти соединения в любых отношениях смешиваются с водой, образуют с воздухом взрывоопасные смеси и являются весьма токсичными веществами. Метил и этиламины производят в промышленности из спиртов и аммиака. Они применяются в качестве топлива для жидкостных ракетных двигателей и как синтоны для получения других аминов, диметилгидразина, анионообменных смол и анионоактивных веществ, пестицидов типа симазина, а также карбаматов и дитиокарбаматов.

Этим же путем из соответствующих спиртов можно получить пропил- и бутиламины и некоторые высшие гомологи.

Синтез аминов ведут в газовой фазе при температуре 380 – 450 °С и давлении 2 – 5 МПа. Катализатором служит активный оксид алюминия или алюмосиликат с добавками промоторов. Мольное отношение аммиака и спирта

(метанол или этанол) составляет $\approx 4:1$. Гетерогенный каталитический процесс, реактор адиабатического типа со сплошным слоем стационарного катализатора.

Технология процесса (рис. 5.3). Свежий CH_3OH и рециркулят смешивают при давлении 2 - 5 МПа в смесителе 1 и подают в теплообменник 2, где они испаряются и подогреваются горячими реакционными газами. В реакторе 3 протекают описанные реакции и образуются амины при почти полной конверсии метанола. Горячие газы отдают своё тепло исходной смеси в теплообменнике 2 и направляются на дальнейшую переработку. Получаемые продукты разделяют многоступенчатой ректификацией; на каждой стадии создают давление, обеспечивающее получение флегмы путём охлаждения водой. В первую очередь в колонне 4 отгоняют наиболее летучий аммиак, который идет на рециркуляцию. Кубовая жидкость поступает в колонну 5 экстрактивной дистилляции с водой (в присутствии воды относительная летучесть триметиламина становится наиболее высокой по сравнению с другими метиламинами).

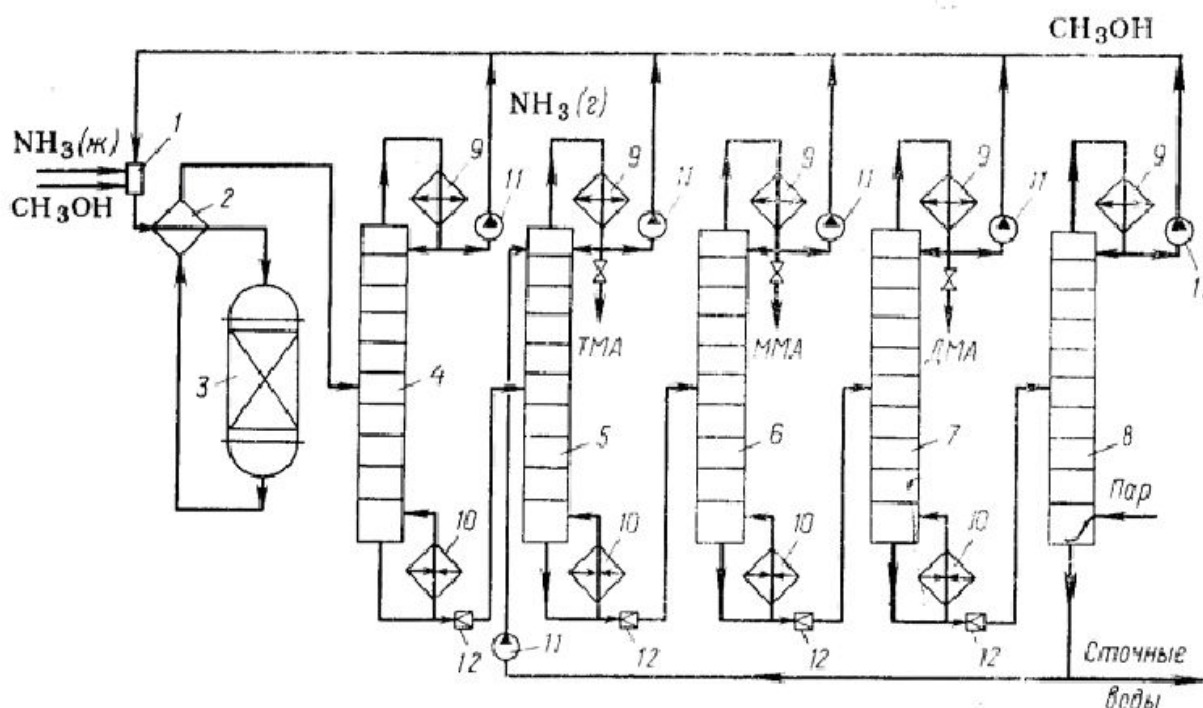


Рис. 5.3. Технологическая схема получения метиламинов: 1 – смеситель; 2 – теплообменник; 3 – реактор; 4 – 8 – ректификационные колонны; 9 – дефлегматоры; 10 – кипятильники; 11 – насосы; 12 – дроссельные клапаны

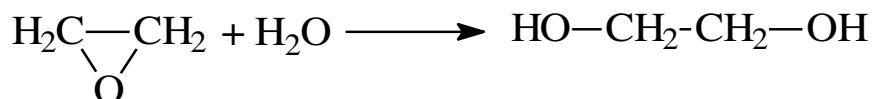
Отгоняющийся при этом триметиламин можно частично отбирать в виде товарного продукта, но основное его количество направляют на рециркуляцию.

У двух остальных аминов температуры кипения различаются больше (-6,8 и 7,4 °С) и их можно разделить обычной ректификацией в колоннах 6 (монометиламин) и 7 (диметиламин). Каждый из них с верха колонны можно отбирать как товарный продукт или же частично (либо полностью) направлять на рециркуляцию. В заключение в колонне 8 от сточных вод отгоняется непревращенный метанол, возвращаемый на реакцию. Суммарный выход аминов с учетом всех потерь около 95 %.

5.6. Оксисилирование

α -Оксиды являются сырьем для производства гликолей глицерина, этаноламинов, неионогенных поверхностно-активных веществ, высокомолекулярных соединений и т. д.

Этиленгликоль $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ – вязкая жидкость (т.кип. 197 °С). В больших количествах расходуется в производстве антифризов – смесей с водой, не замерзающих при низких температурах и используется для охлаждения двигателей в зимнее время. Также используются в синтезах полимеров – полиэтилентерефталат (лавсан), полиуретан, алкидные полимеры и т.д. Из него получается этиленгликольдинитрат – для взрывчатых веществ и порохов.



В качестве примера рассмотрим *технологическую схему получения этиленгликоля* (рис. 5.4), которая применима и для синтеза пропиленгликоля.

Процесс проводят без катализаторов при 160-200 °С под давлением, обеспечивающим сохранение смеси в жидком состоянии. Исходную шихту готовят из свежего и оборотного водного конденсата и этиленоксида; концентрация оксида составляет 12-14 %, что соответствует ~15-кратному мольному избытку воды по отношению к α -оксиду.

Этиленоксид, свежий и оборотный конденсат подают под давлением в смеситель 1 и затем в паровой подогреватель 2. Там шихта нагревается до 130-150 °С и поступает в реактор 3 адиабатического типа. Смесь вначале проходит по центральной трубе аппарата и дополнительно подогревается горячей реакционной массой, находящейся в объеме реактора, где и образуется продукт. Кроме этиленгликоля, побочно образуется ацетальдегид (за счет изомеризации этиленоксида).

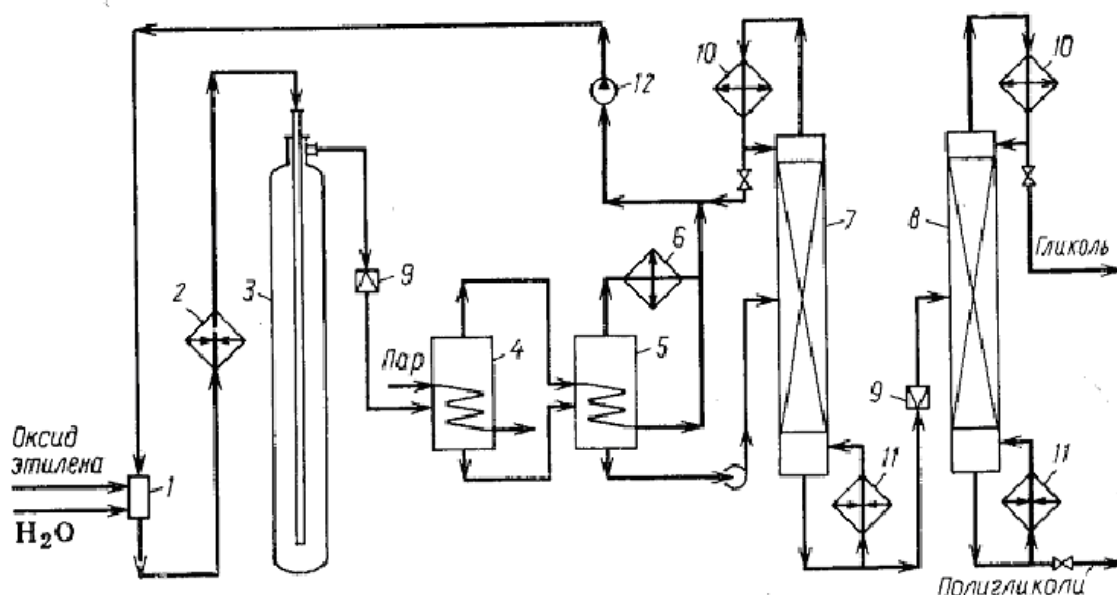


Рис. 5.4. Технологическая схема синтеза этиленгликоля: 1 – смеситель; 2 – паровой подогреватель; 3 – реактор; 4, 5 – выпарные аппараты; 6 – конденсатор; 7, 8 – ректификационные колонны; 9 – редукционные клапаны; 10 – дефлегматоры; 11 – кипятивники; 12 – насос

При выходе из реактора жидкость, нагретую до 200 °С, дросселируют до атмосферного давления, причем часть воды испаряется, а жидкость охлаждается до 105-110 °С. Смесь поступает в аппарат 4, являющийся первой ступенью многокорпусной выпарной установки; следующие ее ступени работают при все более глубоком вакууме (вплоть до 133 Па) и обогреваются за счет сокового пара с предыдущей стадии (на схеме показана кроме первой – в аппарат 4, только последняя ступень выпаривания в аппарат 5). Выходящую из аппарата кубовую жидкость для отделения остатков воды подвергают ректификации в вакуумной колонне 7, причем все водные конденсаты объединяют и возвращают на приготовление исходной шихты и затем на реакцию. Смесь гликолей из колонны 7 поступает в вакуумную колонну 8, где отгоняется достаточно чистый этиленгликоль, а в кубе остается смесь ди- и триэтиленгликоля. Эти продукты также представляют собой большую ценность и их разделяют на дополнительной вакуум-ректификационной установке.

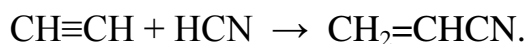
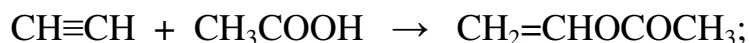
5.7. Винилирование

Винилированием называется процесс введения винильной группы в различные соединения. Винилирование может достигаться косвенными и прямыми методами. Последний состоит в прямом взаимодействии веществ с ацетиленом, которое можно разделить на две группы:

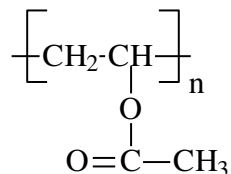
1. Винилирование, катализируемое солями переходных металлов (прежде всего Zn и Cu).
2. Винилирование, катализируемое щелочами.

Винилирование, катализируемое солями переходных металлов

Эта группа процессов винилирования родственна рассмотренным ранее гидратации и гидрохлорированию с получением соответственно ацетальдегида и винилхлорида. Таким образом в промышленности производят винилацетат, винилацетилен и акрилонитрил:



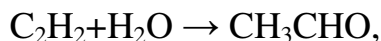
Винилацетат $\text{CH}_2=\text{CHOCOCCH}_3$ (т.кип. 72 °С), в смеси с воздухом – взрывоопасен. При полимеризации получают поливинилацетат:



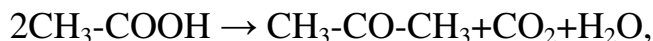
Этот полимер обладает высокими адгезионными свойствами и применяется для изготовления клеев и лаков. Путем гидролиза из поливинилацетата получают поливиниловый спирт $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$, используемый в качестве эмульгатора и загустителя водных растворов.

Получение винилацетата из ацетилен и уксусной кислоты. Гетерогенно-каталитическое взаимодействие ацетилен с уксусной кислотой проводят в газовой фазе при 170-220 °С.

Побочные реакции: винилацетат способен к дальнейшему присоединению уксусной кислоты до винилидендиацетата. Другой реакцией является образование ацетальдегида:



ацетон получается за счет кетонизации кислоты:



и некоторое количество веществ полимеризуется, образуя смолы.

Во избежание побочных реакций и для повышения производительности реактора поддерживают сравнительно невысокую степень конверсии уксусной кислоты ~ 60 %. В этих условиях выход винилацетата достигает 95-98 % по уксусной кислоте и 92-95 % по ацетилену. Соотношение ацетилен: уксусная кислота от 3.5:1 до 5:1.

Катализатор готовят пропиткой активного угля $Zn(CH_3COO)_2$, который обладает высокой активностью уже при 170-180 °С. При работе он постепенно дезактивируется из-за отложений полимера и смол, что требует постепенного повышения температуры до 210-220 °С.

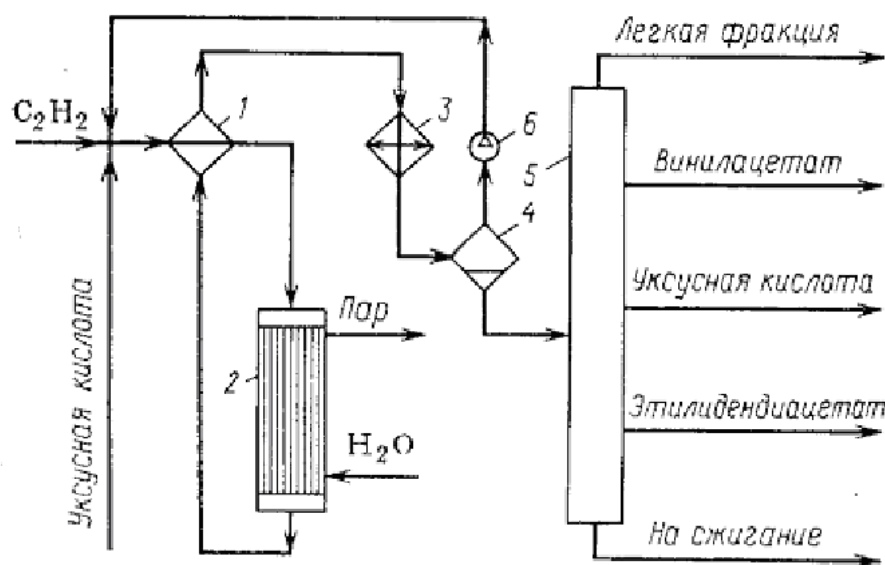


Рис. 5.5. Схема синтеза винилацетата из ацетилена: 1 – теплообменник; 2 – реактор; 3 – холодильник-конденсатор; 4 – сепаратор; 5 – блок ректификации; 6 – компрессор

Технология процесса (рис. 5.5). Синтез проводят при атмосферном давлении в трубчатом реакторе, охлаждаемом кипящим водным конденсатом; при этом генерируется технологический пар, используемый на других стадиях производства. Парогазовую смесь исходных веществ подогревают в теплообменнике 1 горячими реакционными газами и подают в реактор 2. Выходящая из него смесь последовательно охлаждается в теплообменнике 1 и в системе водных и рассольных холодильников 3 и 4, где конденсируются все жидкие вещества. Непрореагировавший ацетилен возвращают на приготовление исходной смеси, а жидкость направляют на разделение в систему ректификационных колонн 5, где отгоняются легкие фракции винилацетата, уксусной кислоты и этилидендиацетата. Тяжелый остаток идет на сжигание.

Глава 6. ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ

Первостепенную роль процессов окисления в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза обусловили следующие причины:

- а) большая ценность соединений, получаемых окислением (спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и их ангидридов, α -оксидов, нитрилов и т.д.) и являющихся промежуточными продуктами органического синтеза, растворителями, мономерами и исходными веществами для производства полимеров и т.д.;
- б) широкое многообразие реакций окисления, к которым способны многие органические вещества, в том числе углеводороды всех классов. Это позволяет использовать процессы окисления для первичной переработки углеводородного сырья и производить на их основе большое количество ценных продуктов;
- в) доступность и низкая стоимость большинства окислителей, среди которых главное место занимает кислород воздуха.

Определение процессов окисления в органической химии дать непросто. В отличие от неорганической химии, они не сопровождаются изменением валентности элементов. Общим их признаком не является введение в молекулу атома кислорода; это происходит и при других реакциях (гидролиз, гидратация).

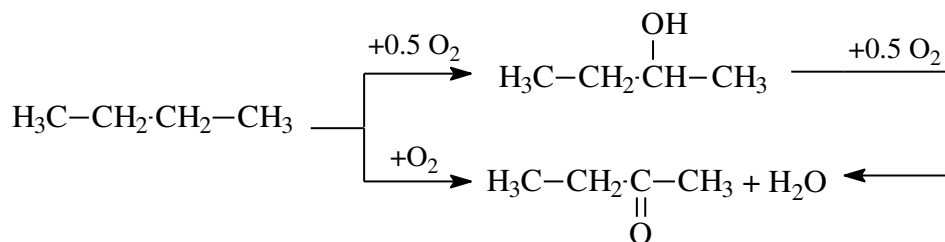
6.1. Классификация процессов окисления

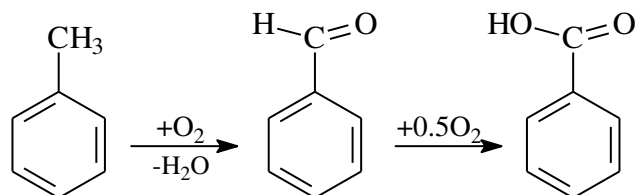
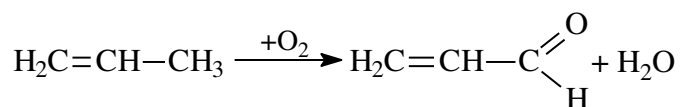
В органической химии и технологии процессами окисления считают превращение веществ под действием тех или иных окислительных агентов.

Среди них надо также различать *полное* и *неполное* окисление. Под первым понимают сгорание вещества с образованием углекислого газа и воды. В органической химии полное окисление является нежелательным побочным процессом. Важны лишь реакции неполного окисления, которые разделяют на три главные группы:

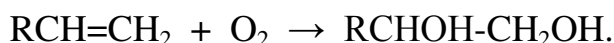
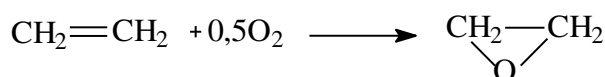
1. Окисление без разрыва углеродной цепи:

а) окисление по насыщенному атому углерода в парафинах, нафтенах,олефинах и алкилароматических углеводородах и в производных этих соединений, особенно в спиртах и альдегидах:



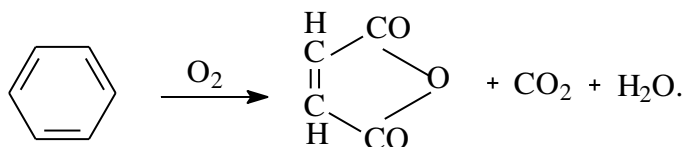
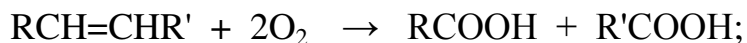
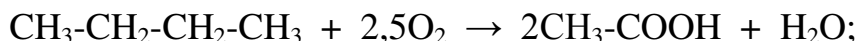


б) окисление по двойной связи с образованием α -оксидов (эпоксидирование), карбонильных соединений или гликолей:



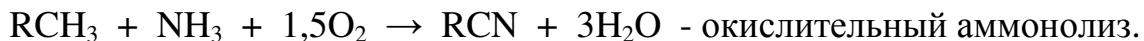
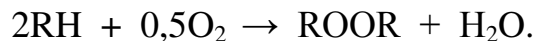
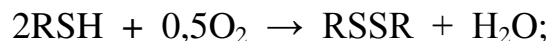
2. Деструктивное окисление, протекающее с расщеплением С-С связей.

К нему способны углеводороды (и их производные) ряда парафинов, нафтенов, олефинов и ароматические углеводороды. Деструкция протекает по связи С-С, С=С и $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$:



3. Окисление, сопровождающееся связыванием молекул исходных реагентов (окислительная конденсация, или окислительное сочетание):



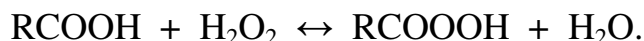


6.2. Окислительные агенты

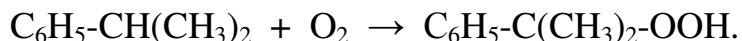
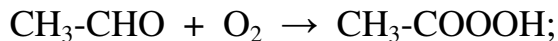
В лабораторной практике - перманганаты (в щелочной, нейтральной или кислой среде), бихроматы, Cr_2O_3 , пероксиды Mn, Pb, Na. В промышленности: молекулярный кислород (в виде воздуха, технический кислород или азот-кислородная смесь с небольшим содержанием кислорода).

Азотная кислота (реже оксиды азота) – второй по масштабам окислительный агент. Используется в виде 40-60%-й HNO_3 . Азотная кислота никогда не применяется для окисления парафинов. Для нее характерны реакции деструктивного окисления циклических соединений и веществ с ненасыщенными связями; идут с лучшими выходами, чем при окислении кислородом.

Пероксидные соединения. Главным образом пероксид водорода H_2O_2 и перуксусная кислота (и гидропероксиды) получили применение как окислительные агенты. Пероксид водорода применяют в виде 30%-го водного раствора, он дает с карбоновыми кислотами соответствующие пероксикислоты по реакции, аналогичной этерификации:



Пероксикислоты образуются также при окислении альдегидов. Так, перуксусная кислота вырабатывается этим же путем в промышленном масштабе, а гидропероксиды получают в промышленности окислением углеводородов:



Энергетическая характеристика реакций окисления. Все реакции окисления в промышленности необратимы. Окисление относится к числу самых экзотермических процессов органического синтеза.

6.3. Радикально-цепное окисление

Этот тип реакций характерен для окисления по насыщенному атому углерода и включает три группы процессов:

- 1) окисление парафинов и их производных;
- 2) окисление циклопарафинов и их производных;
- 3) окисление боковых цепей алкилароматических углеводородов.

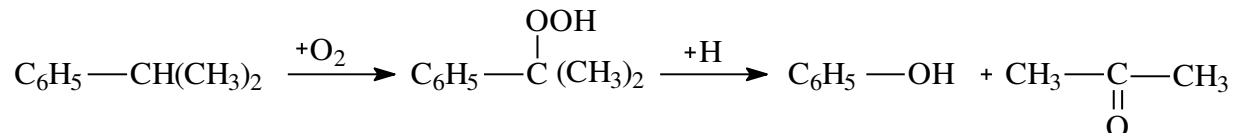
Целевыми продуктами в различных случаях являются гидропероксиды, спирты, альдегиды, карбоновые кислоты и их ангидриды.

Радикально-цепное окисление осуществляют главным образом в жидкой фазе в гомогенных условиях. Его можно подразделить на две группы: термическое (автоокисление) и катализируемое солями металлов переменной валентности (кобальт, марганец и др.).

6.3.1. Окисление углеводородов в гидропероксиды

Синтез фенола и ацетона

Первое крупное производство гидропероксидов было осуществлено в 1949 г. в СССР как составная часть открытого П.Г. Сергеевым, Б.Д. Кружаловым и Р.Ю. Удрисом кумольного метода получения фенола и ацетона:



Реакция описывается механизмом ионного типа с промежуточным возникновением катиона.

Производство кумольным методом включает в себя стадии получения изопропилбензола (рис. 5.1), синтез гидропероксида изопропилбензола и его кислотного разложения в фенол и ацетон.

Технологическая схема двух последних стадий приведена на рис. 6.1. Окисление проводится в тарельчатой реакционной колонне 1, снабженной холодильниками: при их помощи поддерживают температуру жидкости от 120 °С на верхней тарелке до 105 °С в кубе. Воздух, предварительно очищенный от загрязнений и механических примесей и подогретый, подают в нижнюю часть колонны под давлением ~ 0,4 МПа. Свежий и оборотный изопропилбензол, к которому добавлен гидропероксид, инициирующий начальную стадию окисления, из сборника 5 подают в теплообменник 4, а оттуда на верхнюю тарелку реактора. Воздух движется противотоком к жидкости, барботируя через нее на тарелках колонны. При этом он увлекает с собой пары изопропилбензола и летучих побочных продуктов (муравьиную

кислоту, формальдегид), которые конденсируются в холодильнике 2. Оставшийся воздух выводят в атмосферу, а конденсат отмывают от муравьиной кислоты водным раствором щелочи в промывателе-сепараторе 3. Углеводородный слой сливают в сборник 5, а водный слой рециркулируют на промывку, сбрасывая в конечном счете в канализацию. Оксидат из нижней части колонны 1 содержит до 30 % гидропероксида. Он отдает свое тепло изопропилбензолу в теплообменнике 4, дросселируется до остаточного давления ~ 4 кПа и поступает на вакуум – ректификацию для концентрирования гидропероксида.

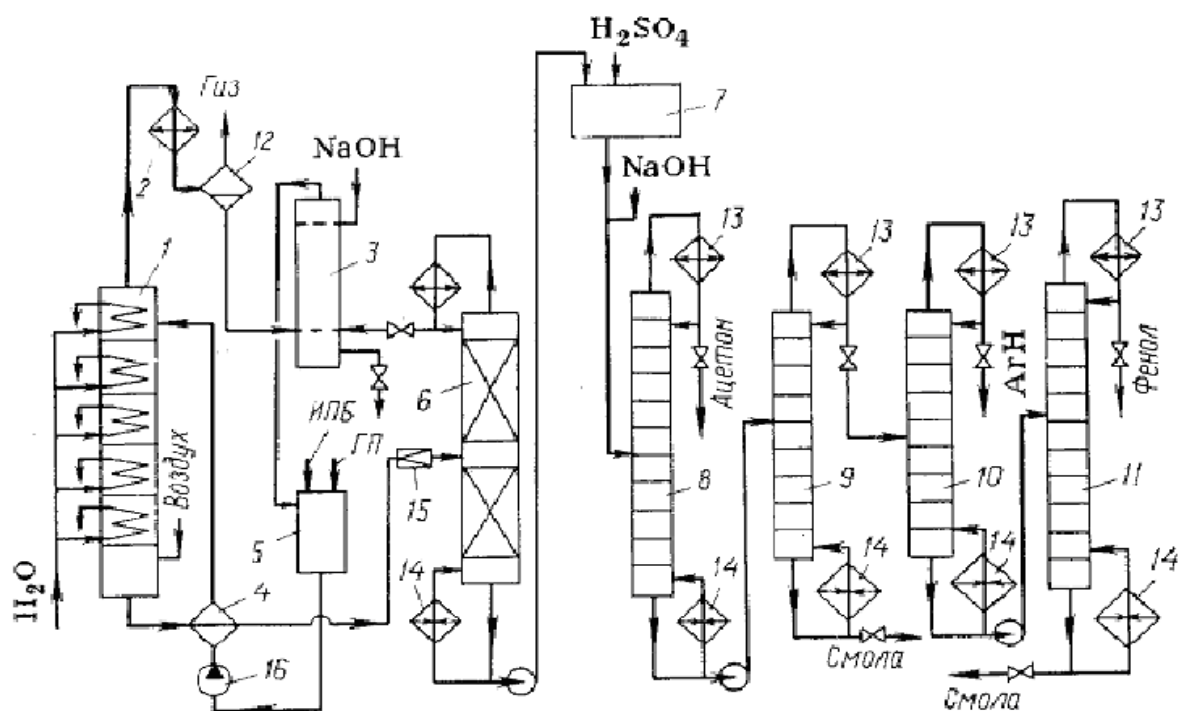


Рис. 6.1. Технологическая схема кумольного метода получения фенола и ацетона: 1 – реакционная колонна; 2 – холодильник; 3 – промыватель-сепаратор; 4 – теплообменник; 5 – сборник; 6, 8-11 – ректификационные колонны; 7 – узел кислотного разложения гидропероксида; 12 – сепаратор; 13 – дефлегматоры; 14 – кипятильники; 15 – дроссельный вентиль; 16 – насос

Отгонку изопропилбензола ведут в насадочной ректификационной колонне 6 непрерывного действия, снабженной конденсатором-дефлегматором. Применение вакуума обусловлено термической нестабильностью гидропероксида. Часть конденсированного изопропилбензола возвращают из конденсатора-дефлегматора на орошение колонны 6, а остальное количество выводят в сепаратор 3, промывают щелочью и снова направляют на окисление. Кубовая жидкость из колонны 6 содержит 70-75 % гидропероксида, а также побочные продукты окисления и остатки изопропилбензола. Путем

дополнительной вакуум-ректификации (на схеме не изображена) при остаточном давлении ~ 665 Па повышают концентрацию гидропероксида до 89-92 %. Следующую стадию (кислотное разложение гидропероксида) осуществляют в узле 7 одним из двух методов (подробно не рассматриваются). Используется 0,05-0,1 % (масс.) серная кислота в расчете на гидропероксид при 50-60 °С за 2-3 мин.

Заключительная стадия состоит в ректификации, которую ведут в разной последовательности. Чаще всего вначале при обычном давлении в колонне 8 отгоняют ацетон, затем при пониженном давлении отделяют в колонне 9 смесь высококипящих веществ (фенольная смола), остающуюся в кубе от более летучих продуктов, включая фенол. От этой фракции в колонне 10 отгоняют α -метилстирол и остатки изопропилбензола (углеводородная фракция) и в колонне 11 – фенол, оставляя в кубе дополнительное количество фенольной смолы.

6.3.2. Окисление парафинов

Кроме окисления изобутана и изопентана в гидропероксиды известны три направления переработки парафинов:

- 1) окисление в газовой фазе для получения низших спиртов и альдегидов;
- 2) термическое окисление в жидкой фазе в присутствии борной кислоты для синтеза высших вторичных спиртов;
- 3) каталитическое окисление в жидкой фазе для получения карбоновых кислот - этот процесс имеет наибольшее практическое значение.

Широко применяется способ окисления легкой фракции прямогонного бензина (C_5-C_8). Она содержит смесь *n*- и *изо*-парафинов – это осложняет реакцию и состав образующихся продуктов. Их можно, однако, разделить на две группы: кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая, янтарная) и нейтральные вещества (спирты и кетоны). Последние более летучи (сами по себе или в виде азеотропных смесей с водой, которая также находится в продуктах окисления). И это позволяет отделить нейтральные вещества от кислот и вернуть их на окисление. Из кислотной фракции выделяют чистые муравьиную, уксусную, пропионовую и янтарную кислоты; выход их на 100 кг бензина составляет соответственно 20, 70-75, 10-15 и 5-10 кг.

Технологическая схема окисления легкой фракции прямогонного бензина (C_5-C_8) (рис. 6.2). Окисление бензина проводят термически или каталитически при 170-200 °С при 5 МПа. Поскольку целевые продукты стабильны к дальнейшему окислению, реактором служит простая барботажная колонна 1, причем выделяющееся тепло отводят за счет испарения бензина и нейтральных продуктов окисления. Реакционная смесь попадает в колонну 2, где отгоняются непревращенный бензин и нейтральные вещества, возвращаемые в реактор 1.

Кубовую жидкость от этой колонны 2 направляют на выделение кислот. Успех данного процесса обусловлен не только упрощением стадии разделения продуктов, но и эффективной системой утилизации энергии.

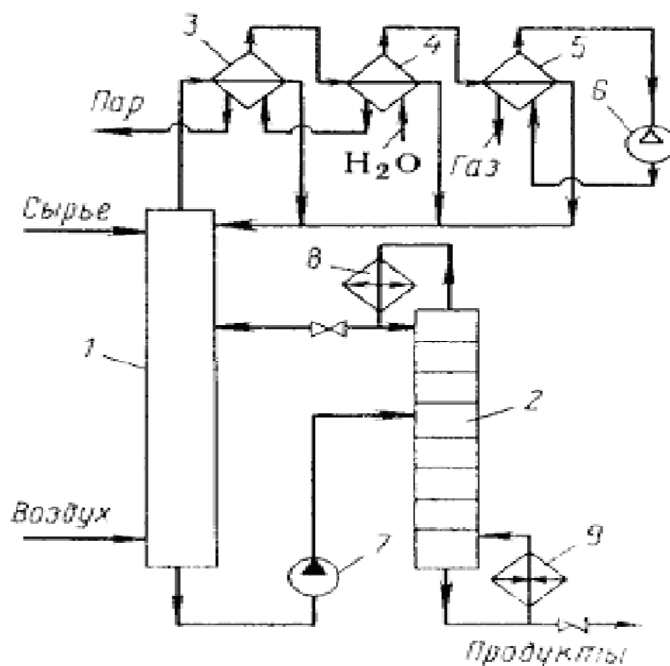


Рис. 6.2. Схема окисления легкой фракции прямогонного бензина:

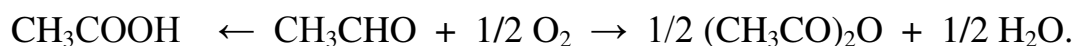
1 – реакционная колонна; 2 – ректификационная колонна; 3 – парогенератор; 4 – теплообменник; 5 – холодильник; 6 – детандер; 7 – насос; 8 – дефлегматор; 9 – кипятильник

Остаточный воздух вместе с парами органических веществ с верха реактора 1 поступает в парогенератор 3, где генерируется пар соответствующего давления. Тепло газа используют затем в теплообменнике 4 для нагревания воды, а давление газа в детандере 6 преобразуют в холод, при помощи которого в холодильнике 5 из газа конденсируют остатки унесенного им бензина. Объединенный конденсат возвращают в колонну 1 (реактор).

6.3.3. Окисление насыщенных альдегидов и спиртов

Рассмотрим радикально-цепные реакции окисления по уже имеющимся в молекуле функциональным группам (получение кислот и ангидридов).

Совместный синтез уксусной кислоты и уксусного ангидрида):

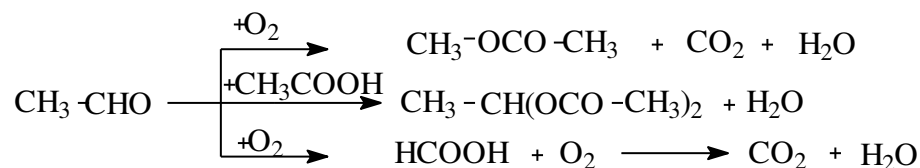


Уксусная кислота CH_3COOH (т.кип.118 °С) полностью смешивается с водой и многими органическими растворителями. Она является важнейшей из алифатических кислот и широко применяется в пищевых целях в качестве растворителя, промежуточного продукта для синтеза монохлоруксусной кислоты, растворителей – сложных эфиров уксусной кислоты – этилацетат, бутилацетат; мономеров – винилацетат и др.

Ранее уксусную кислоту получали сухой перегонкой древесины и биохимическим окислением этанола. Из синтетических методов известны окисление *n*-бутана или легкого бензина, не получившие широкого распространения. Наиболее новым и экономичным является синтез из метанола и оксида углерода реакцией карбонилирования:

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$, которая может базироваться на угле. Пока наибольшее практическое значение имеет окисление ацетальдегида.

Побочные реакции:



В результате образуются метилацетат, этилидендиацетат, муравьиная кислота и диоксид углерода.

Главнейшие факторы, регулирующие относительный выход кислоты и ангидрида:

1. Состав гомогенного катализатора, а именно: смесь солей кобальта и марганца с медными солями (кобальта с медью, марганца с медью) в примерном соотношении 1 : (1÷3), а также его высокая концентрация в реакционном растворе.
2. Применение разбавленного газа-окислителя [7-9 % (об.) кислорода] и осуществление процесса в диффузионной или близкой к ней области (что способствует снижению концентрации кислорода в жидкости и увеличению концентрации радикалов $\text{CH}_3-\text{C}^\bullet=\text{O}$, из которых образуется ангидрид).

Технологическая схема совместного синтеза уксусной кислоты и уксусного ангидрида изображена на рис. 6.3. Свежий очищенный воздух, подаваемый воздуходувкой 1 под давлением, немного превышающим атмосферное, смешивают с рециркулирующим газом, содержащим пары ацетальдегида. Полученная смесь [7-9 % (об.) кислорода, 25-30 % (об.) ацетальдегида, 1 % (об.) уксусной кислоты, остальное - азот] поступает под распределительную решетку реактора 2 и барботирует через каталитический раствор, захватывая с собой пары продуктов. Парогазовую смесь частично охлаждают водой в

The diagram illustrates a chemical process involving several stages of separation and reaction. Key components and flows include:

- Inputs:** "Уксусная кислота" (Acetic acid) at the top left, "Газ" (Gas) at the top center, "Воздух" (Air) at the bottom left, and "Пар" (Steam) at the middle right.
- Process Flow:**
 - A stream of "Уксусная кислота" enters a column (7).
 - A stream of "Газ" enters a column (8).
 - A stream of "Воздух" enters a coil (2) where it is heated by "H₂O".
 - The heated air stream (4) enters a column (5) labeled "Ацетальдегид".
 - Streams from columns 5 and 7 enter a separator (12).
 - The separator (12) feeds into a column (13) labeled "Этилуксат".
 - Streams from columns 8 and 13 enter a separator (15) where "H₂O" is removed.
 - The separator (15) feeds into a column (16).
 - The final output is "Продукты" (Products) from the bottom of column 16.
 - A side stream from column 16 goes through a separator (18) and a pump to a column (10) labeled "Ацетальдегид".
 - Column 10 has a "Пар" (Steam) input at the bottom and a "H₂O" output at the top.
 - Column 10 feeds into a separator (14) where "H₂O" is removed.
 - The separator (14) feeds into a column (17).
 - Column 17 has a "H₂O" output at the top and a "Продукты" (Products) output at the bottom.
- Equipment:** The process includes several columns (5, 7, 8, 10, 13, 16, 17), a separator (12), a coil (2), and various pumps and control valves (3, 4, 6, 9, 11, 14, 15, 18).

Парогазовую смесь с верха сатуратора 5 забирают циркуляционной газодувкой 6 и возвращают на смешение со свежим воздухом и затем в реактор. Однако часть циркулирующего газа приходится выводить из системы, чтобы не допустить чрезмерного разбавления. Этот отходящий газ, содержащий большое количество ацетальдегида, промывают в скруббере 7 небольшим количеством уксусной кислоты (для поглощения паров уксусного ангидрида) и затем в абсорбере 8 водой, которая улавливает весь

ацетальдегид. Из полученного раствора в ректификационной колонне 10 с рассольным дефлегматором 11 регенерируют ацетальдегид, возвращаемый затем в сатуратор 5 и на реакцию. Отработанный воздух после абсорбера 8 сбрасывают в атмосферу. Конденсат после сатуратора 5 и скруббера 7 стекает в сборник 12. Этот сырой продукт содержит 58-60 % (масс.) уксусного ангидрида, 28-30 % (масс.) уксусной кислоты, 9-10 % (масс.) воды, 1-1,2 % (масс.) этилидендиацетата, немного ацетальдегида и формальдегида. Ввиду возможности гидролиза ангидрида (особенно при повышенных температурах) в первую очередь проводят азеотропную отгонку воды с этилацетатом в колонне 13 с дефлегматором 14 и сепаратором 15. Затем от смеси продуктов в колонне 16 отгоняют этилацетат, возвращаемый на азеотропную отгонку. Уксусную кислоту и уксусный ангидрид получают в чистом виде после дополнительной ректификации, на схеме не изображена. Выход продуктов 95 %.

6.4. Гетерогенно-каталитическое окисление углеводородов и их производных

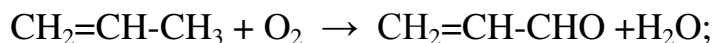
6.4.1. Гетерогенные катализаторы окисления

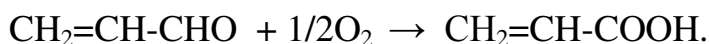
1. Металлы – медь и серебро, из которых более легко окисляющаяся медь, вероятно, функционируют в виде оксидов, образующихся в поверхностном слое. Другие металлы (платина, палладий) приводят к полному окислению до диоксида углерода и воды.
2. Оксиды переходных металлов – оксид меди и оксид меди (II), полупятиоксид ванадия, в то время как другие оксиды неактивны или способствуют главным образом полному окислению.
3. Смеси оксидов и соли переходных металлов, особенно, ванадаты, станнаты, вольфраматы и молибдаты цинка, кобальта и висмута ($\text{ZnO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{CoO} \cdot \text{WO}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$), которые могут содержать в виде отдельных фаз соответствующие оксиды и их соединения. В отличие от этого, ферраты и хромиты вызывают полное окисление.

Перечисленные катализаторы применяют в виде стружек или сеток (Cu), зерен (V_2O_5) или нанесенными на пористые носители (Ag, Cu, соли) нередко с добавками различных промоторов.

6.4.2. Окисление олефинов по насыщенному атому углерода

Этим методом получают акролеин и акриловую кислоту:





Акролеин - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ (т.кип. 52,5 °С) – жидкость с резким запахом, хорошо растворим в воде и образует с ней азеотропную смесь. При длительном хранении или нагревании легко полимеризуется в циклические или линейные полимеры. Акролеин применяется для получения акриловой кислоты и ее эфиров, аллилового спирта, синтетического глицерина и др., в том числе метионина.

Акриловая кислота – $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ (т.кип. 141 °С) – бесцветная жидкость с резким запахом, растворимая в воде и органических растворителях. Для предотвращения полимеризации при хранении добавляют ингибитор — гидрохинон. Перед использованием перегоняют с особой осторожностью — возможна взрывоподобная полимеризация. Акриловая кислота и её производные используются при производстве акриловых эмульсий для лакокрасочных материалов, пропитки тканей и кожи, в качестве сырья для полиакрилонитрильных волокон и акриловых каучуков, строительных смесей и клеев. Значительная часть акриловой кислоты используется также при производстве суперабсорбентов.

Технология процесса. В настоящее время наибольшее применение получил двухстадийный процесс (рис. 6.4). В реактор 1 первой стадии подают смесь 4-7 % (об.) пропилена, 50-70 % (об.) воздуха и 25-40 % (об.) водяного пара. В нем происходит главным образом окисление пропилена в акролеин при 300-400 °С. Реакционные газы без разделения поступают в реактор 3 второй стадии, где поддерживается температура 250-300 °С и происходит окисление акролеина в акриловую кислоту.

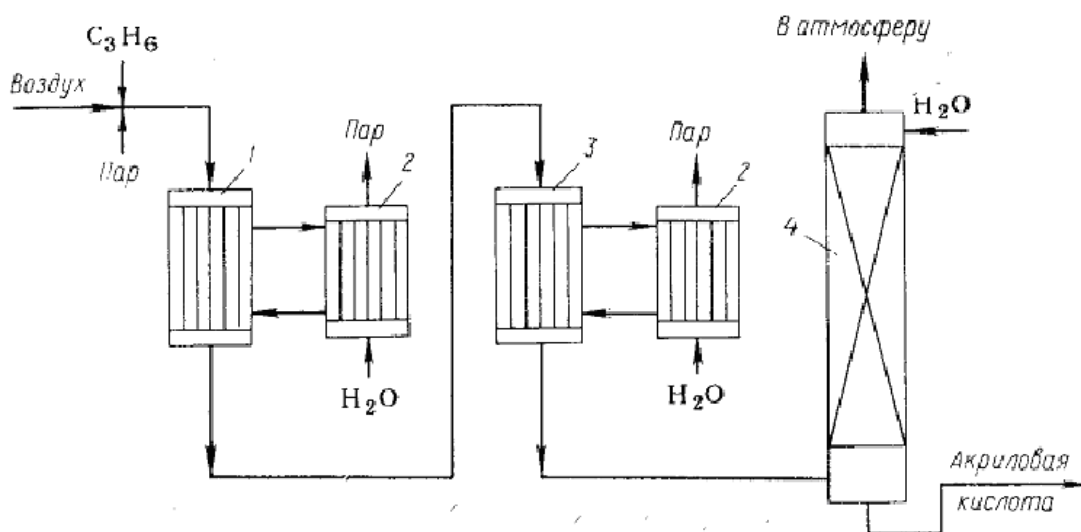


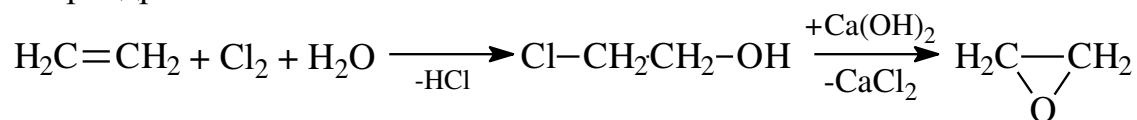
Рис. 6.4. Схема двухстадийного окисления пропилена в акриловую кислоту: 1 – реактор первой стадии; 2 – котлы-утилизаторы; 3 – реактор второй стадии; 4 – абсорбер

Оба реактора выполнены в виде трубчатых аппаратов со стационарным слоем катализатора и охлаждаются расплавом солей, которые отдают свое тепло в утилизатор 2 с получением водяного пара. Реакционные газы после реактора 3 обрабатывают водой в абсорбере 4, где поглощается акриловая кислота; газ сбрасывают в атмосферу. Полученный водный раствор содержит 20-30 % (масс.) акриловой кислоты с примесью уксусной кислоты. Для выделения целевого продукта применяют экстракцию (на схеме не отражена) достаточно низкокипящим органическим растворителем. Его отгоняют из экстрактора и возвращают на извлечение, а при ректификации остатка получают акриловую и уксусную кислоту. Выход акриловой кислоты 80-85 % по пропилену. Каталитическая система аналогична п.2 в 6.4.1. (см. с. 40).

6.4.3. Производство этиленоксида

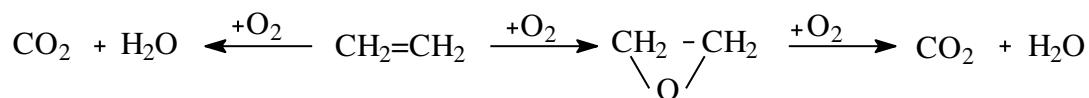
Этиленоксид – жидкость (т.кип. 10,7 °С), полностью смешивается с водой. Образует с воздухом взрывоопасные смеси в интервале 3-80 % (об.), токсичен. Является исходным сырьем для получения широкого ряда промышленных продуктов.

Первоначально этиленоксид получали хлорным методом через этиленхлоргидрин:



Этот метод связан с большим расходом хлора и щелочи, а также с образованием отходов солей, поэтому полностью вытеснен другим способом, состоящим в прямом окислении (эпоксидировании) этилена.

Катализатор: достаточно селективно в отношении окисления этилена в этиленоксид действует металлическое серебро, осажденное на различных носителях при умеренных температурах в интервале 200-300 °С. При более высокой температуре катализатор вызывает полное окисление этилена, а при более низкой температуре становится малоактивным. Таким образом, на серебряном контакте из всех возможных путей реакции происходит преимущественно образование этиленоксида и полное окисление этилена, а образование ацетальдегида за счет изомеризации оксида незначительно. Кроме того, диоксид углерода образуется как из этилена, так и из этиленоксида, причем скорость окисления α-оксида достаточно велика, и это обуславливает значительное падение селективности при повышении степени конверсии этилена:



В качестве носителя катализатора используются пемза, силикагель, оксид алюминия, смесь силикагеля с оксидом алюминия, карбид кремния.

Как активаторы и добавки, увеличивающие селективность, используются сурьма, висмут, пероксид бария. Кроме того, введение небольшого количества дезактивирующих примесей (сера, галогены) увеличивает селективность действия серебра, причем эти вещества лучше добавлять в реакционную смесь непрерывно, возмещая их расход на окисление.

Добавка 0,01-0,02 масс.ч. дихлорэтана на 1 масс.ч. этилена повышает селективность процесса на 5 %.

Наиболее подходящими для процесса являются трубчатые реакторы со стационарным слоем катализатора, охлаждаемые кипящим водным конденсатом под давлением или промежуточным теплоносителем, продуцирующим пар в специальном парогенераторе. Применение реакторов с псевдоожиженным катализатором дает худшие результаты.

Технология окисления этилена воздухом. Упрощенная схема его изображена на рис. 6.5. Окисление осуществляют последовательно в двух трубчатых реакторах 2 и 5 с промежуточной абсорбцией этиленоксида из реакционных газов после первой ступени. Это делается для снижения дальнейшего окисления α -оксида при увеличении степени конверсии этилена и следовательно повышении селективности процесса.

Свежий воздух и этилен перед подачей на первую ступень окисления смешивают с рециркулирующим газом этой ступени. Газ с верха абсорбера 3 (после дожимания до атмосферного давления) предварительно подогревают в теплообменнике 1 газом из реактора 2. Смесь, поступающая в реактор 2, содержит 4-6 % (об.) этилена, 6-8 % (об.) кислорода и 8-10 % (об.) углекислого газа; остальное – азот и инертные примеси из исходного этилена.

Процесс в первом реакторе проводят при времени контакта 1-4 с и степени конверсии этилена 30-40 %, причем выходящий из реактора газ содержит 1,5 % (об.) этиленоксида. Тепло газа используют в теплообменнике 1 и после дополнительного охлаждения направляют газ в абсорбер 3 первой ступени, где этиленоксид поглощается водой. Газ на выходе из абсорбера разделяют на два потока: основную часть возвращают на первую ступень окисления, а остальное идет на доокисление – через теплообменник 4 в реактор 5. Поскольку газ после второй ступени сбрасывают в атмосферу, в реакторе 5 подбирают такой режим, чтобы получился максимальный выход этиленоксида, т.е. ведут процесс при значительной степени конверсии оставшегося этилена и при несколько пониженной селективности. Газ второй ступени, как и после первой, охлаждают в теплообменнике 4 и направляют в

абсорбер 6 второй ступени, где поглощается этиленоксид. Газ этого абсорбера сбрасывают в атмосферу, а растворы этиленоксида (и углекислого газа) из абсорберов 3 и 6 перерабатывают совместно, выделяя чистый продукт.

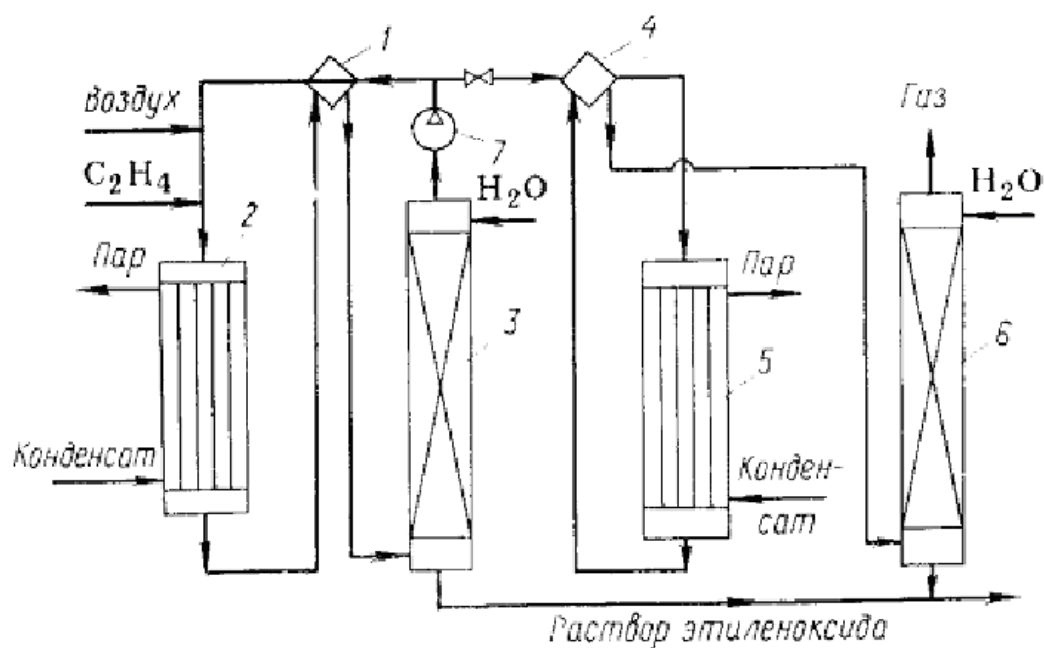


Рис. 6.5. Схема получения этиленоксида окислением этилена воздухом: 1, 4 – теплообменники; 2, 5 – реакторы; 3, 6 – абсорберы; 7 – компрессор

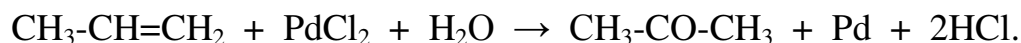
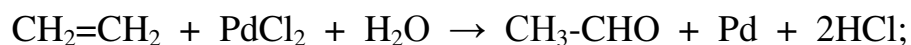
Общий выход α -оксида 60 % по этилену при средней селективности ~65 % и суммарной степени конверсии этилена ~90 %. В более новых установках ввели трехступенчатое окисление с циркуляцией газа после каждой ступени, выход достигает 65 % по этиленоксиду.

6.4.4. Окисление и окислительное сочетание олефинов при катализе комплексами металлов

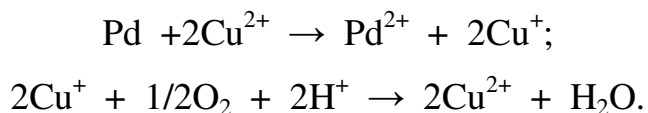
Производство ацетальдегида из этилена

Первым из этих процессов был разработан и внедрен в промышленность в 1960 г. синтез ацетальдегида из этилена, который применим и для получения и других карбонильных соединений.

Получение карбонильных соединений из олефинов основано на давно известной стехиометрической реакции хлорида палладия с олефинами, в условиях которой хлорид палладия восстанавливается до металла:



Заслуга разработчиков процесса состояла в создании окислительно-восстановительной системы, в которой палладий быстро окисляется, т.е. непрерывно регенерируется в активной форме. Оказалось, что, если в раствор добавить соль меди (II), она окисляет палладий, переходя в медь (I), легко окисляемую кислородом. Другими словами, соли меди служат переносчиками кислорода:



Обе эти реакции эффективно протекают в кислой среде, в которой хлорид палладия находится в форме H_2PdCl_4 .

Механизм ионно-каталитический. Выход альдегида при окислении этилена на катализаторе $\text{PdCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ достигает 95 %.

Таким образом, этим же путем можно из гомологов этилена вырабатывать кетоны: ацетон, метилэтилкетон.

Технология производства ацетальдегида из этилена. Хорошие результаты получаются со слабым солянокислым раствором, содержащим 0,3-0,5 % PdCl_2 и 10-25 % CuCl_2 , к которому для регулирования pH среды добавлено 2-3 % ацетата меди. С этим раствором все стадии протекают достаточно интенсивно при 100-130°C, но для поддержания реакционной смеси в жидком состоянии требуется повышенное давление 0,3-1 МПа, которое одновременно способствует интенсификации процесса.

Реакционными аппаратами являются барботажные колонны; их для интенсификации массопереноса от газа к жидкости иногда заполняют насадкой. Ввиду того, что реакционная среда обладает сильным корродирующим действием, реакторы изготавливают из титана или других кислотостойких материалов. Они не имеют теплообменных устройств, и реакционное тепло отводится за счет подогрева холодных реагентов и испарения. Процесс разработан в двух- и одностадийном вариантах. Рассмотрим двухстадийную схему (рис. 6.6). Окисление этилена катализаторным раствором и регенерацию каталитической системы воздухом проводят в двух разных аппаратах. В реактор 1 с кислотоупорной насадкой подают этилен и регенерированный катализаторный раствор, причем реакцию ведут до почти полной конверсии этилена при 0,8-0,9 МПа и 100-115 °С. Полученный раствор ацетальдегида в восстановленном катализаторном растворе дросселируют и направляют в отпарную колонну 3, где отгоняют ацетальдегид и растворенные газы, поступающие на дальнейшее разделение. Катализаторный раствор с низа отпарной колонны подают насосом при ~1 МПа в регенератор 2. Туда вводят воздух, окисляющий ион металла до высшего валентного состояния. Регенерированный раствор возвращают в реактор 1. Достоинства этого варианта

– его безопасность (ввиду разделения стадий, на которых присутствуют этилен и воздух) и использование воздуха в качестве окислителя.

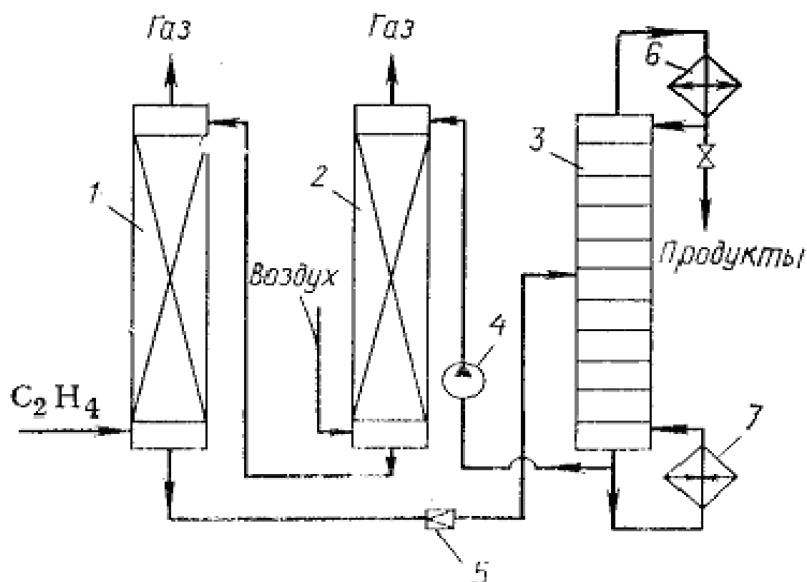


Рис. 6.6. Схема двухстадийного синтеза ацетальдегида при окислении этилена воздухом: 1 – реактор; 2 – регенератор; 3 – отпарная колонна; 4 – насос; 5 – дроссельный вентиль; 6 – дефлегматор; 7 – кипятильник

Глава 7. ПРОЦЕССЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ

Под дегидрированием понимают химический процесс, связанный с отщеплением атомов водорода от органического соединения.

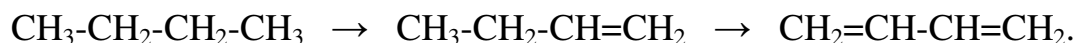
Гидрирование (или гидрогенизация) заключается в превращениях органических соединений под действием молекулярного водорода. В ряде случаев гидрирование приводит к восстановлению кислородсодержащих веществ, а дегидрирование – к их окислению.

Процессы дегидрирования и гидрирования имеют очень большое значение в промышленности. Дегидрированием получают ненасыщенные соединения, представляющие большую ценность в качестве мономеров для производства синтетического каучука и пластмасс (бутадиен-1,3, изопрен, стирол), а также некоторые альдегиды и кетоны (формальдегид, ацетон, метилкетон). Реакциями гидрирования синтезируют циклогексан и его производные, многие амины (анилин, гексаметилендиамин), спирты (*n*-пропанол, *n*-бутанол и высшие). Процессы гидрирования применяют также при гидрогенизации жиров и получении искусственного жидкого топлива (гидрокрекинг, риформинг, гидрогенизация угля и т.д.).

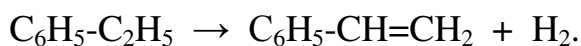
7.1. Классификация реакций дегидрирования

Реакции дегидрирования классифицируют по типу связи между атомами, от которых отщепляется водород (C-C-, C-O-, C-N-дегидрирование).

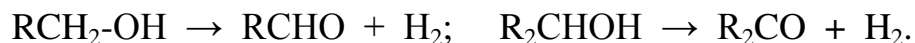
1. При C-C-дегидрировании парафинов образуются соединения с двойной углерод-углеродной связью, а при дальнейшем развитии реакции – диены:



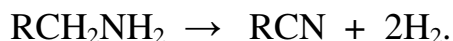
Дегидрирование боковых цепей ароматических соединений приводит к образованию веществ типа стирола:



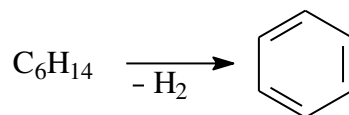
2. Дегидрирование по связи C-O характерно для первичных и вторичных спиртов, из которых образуются соответствующие альдегиды и кетоны:



3. При дегидрировании по связи C-N идет отщепление водорода от первичных аминов до нитрилов:

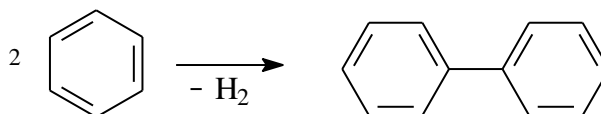


4. Дегидроциклизация парафинов протекает путем замыкания цикла и отщепления водорода до образования ароматических углеводородов:



Это важный путь ароматизации узких фракций нефти.

5. Дегидроконденсация приводит к образованию ди- и полиядерных соединений:

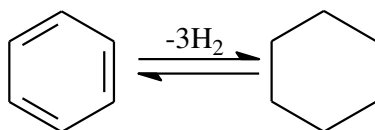
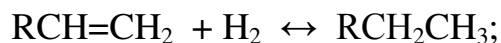


и в конечном счете – к образованию высококонденсированных углеводородов. Это объясняет образование кокса при пиролизе нефтепродуктов и газа.

7.2. Классификация реакций гидрирования (или гидрогенизации)

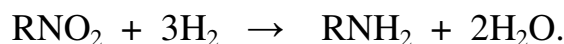
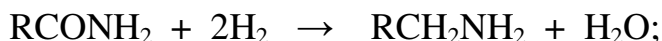
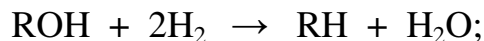
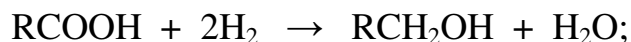
1. Присоединение водорода по ненасыщенным связям.
2. Действие водорода, сопровождающееся отщеплением воды или других веществ, не содержащих углерода.
3. Реакции с водородом, сопровождающиеся расщеплением углерод-углеродной связи (деструктивное дегидрирование).

Реакции первой группы могут происходить с присоединением водорода по связи $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}_{\text{ар.}}-\text{C}_{\text{ар.}}$, по связи $\text{C}=\text{O}$ альдегидов и кетонов, по $\text{C}=\text{N}$ - и $\text{C}\equiv\text{N}$ -связям азотсодержащих соединений.

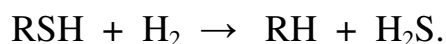
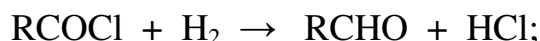


Эти реакции наиболее ярко демонстрируют обратимость гидрирования-дегидрирования, составляющую характерную особенность этих процессов.

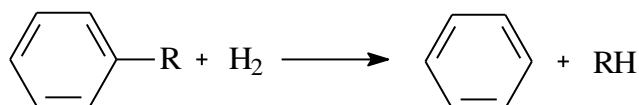
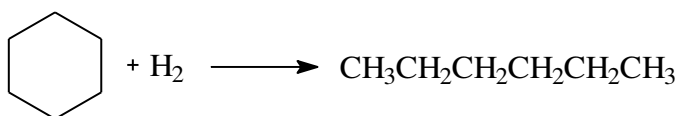
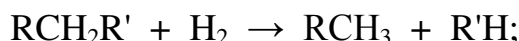
Вторая группа соответствует восстановлению органических соединений, к ним принадлежит гидрирование карбоновых кислот в спирты, спиртов – в углеводороды, амидов кислот и нитросоединений – в амины:



При этом может отщепляться не только вода, но HCl , NH_3 , H_2S . Например:

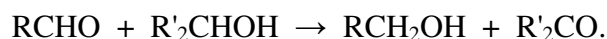
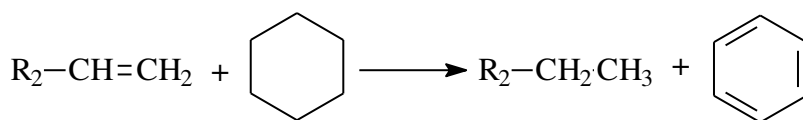


Третья группа реакций гидрирования, протекающих с расщеплением углерод-углеродной связи, носит название деструктивного дегидрирования, или гидрогенолиза. К ним способны углеводороды с открытой цепью, нафтены, ароматические соединения с боковой цепью:



Эти процессы противоположны дегидроконденсации и дегидроциклизации.

Особым типом реакций гидрирования-дегидрирования является перераспределение водорода между двумя молекулами, когда одна из них отщепляет водород, а другая присоединяет его (реакция дегидрогидрирования). При этом молекулярный водород часто вообще не требуется. Такие процессы имеют важное значение в переработке нефтепродуктов (риформинг) и применяются в органическом синтезе:



В термодинамическом смысле все реакции гидрирования являются экзотермическими, а дегидрирования – всегда протекают с поглощением тепла (т.е. эндотермические).

Очень важной особенностью большинства реакций гидрирования и всех процессов дегидрирования является их обратимость. Очевидно, что вследствие экзотермичности гидрирования равновесие будет смещаться в его сторону при пониженных температурах, а для эндотермических реакций дегидрирования, наоборот, благоприятна повышенная температура.

Таким образом, процессы дегидрирования нужно проводить при относительно высокой температуре, которая для различных технологических процессов меняется от 200 до 600-650 °С. Она зависит от типа исходных веществ: так, дегидрирование спиртов и аминов, которые более склонны к этой реакции, проводят при 200-400 °С, в то время как при получении олефинов, диенов и арилолефинов требуется температура 500-650 °С.

Это предопределяет осуществление всех процессов дегидрирования в газовой фазе. При дегидрировании ввиду отщепления водорода всегда происходит увеличение объема газов, и следовательно, повышению степени конверсии благоприятствует низкое давление: давление близкое к атмосферному, а в некоторых случаях процесс ведется в вакууме.

Процессы гидрирования из термодинамических соображений следует проводить при возможно более низкой температуре, она колеблется от 100 до 350-400 °С (в зависимости от активности катализаторов и реакционной способности исходных веществ). Поскольку при гидрировании (ввиду поглощения водорода) всегда происходит уменьшение объема, то для увеличения равновесной степени конверсии очень часто используют повышенное давление.

7.3. Катализаторы процессов дегидрирования и гидрирования

Все реакции дегидрирования и гидрирования – каталитические и катализируются одними и теми же веществами. Они делятся на три главные группы:

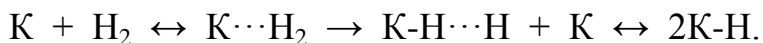
1. Металлы VIII группы (Fe, Co, Ni, Pd, Pt) и IB подгруппы (Cu, Ag), а также смеси этих металлов.
2. Оксиды металлов (MgO, ZnO, Cr₂O₃, Fe₂O₃).
3. Сложные оксидные и сульфидные катализаторы, состоящие из смеси оксидов или сульфидов (медь- и цинкохромоксидные - CuO·Cr₂O₃, ZnO·Cr₂O₃, кобальтмолибденосидные - CoO·MoO₃, никель- и кобальтвольфрамосидные - NiO·WO₃, CoO·WO₃).

Эти вещества, особенно металлы, наносят на пористые носители и добавляют к ним различные промоторы – оксиды других металлов, щелочи и др. Катализаторы применяют в различных формах – от тонкодиспергированных в жидкости до формованных (в виде цилиндров, колец, таблеток).

7.4. Механизм реакций дегидрирования и гидрирования

Реакции гидрирования и дегидрирования относятся к типу гомолитических превращений, подобных гетерогенно-каталитическим реакциям окисления.

Важную роль играет хемосорбция реагентов на активных центрах (K), при которых за счет электронных переходов с участием катализатора ослабляются или полностью разрываются химические связи в адсорбированной молекуле. Показано, что когда водород сорбируется металлами, за физической адсорбцией следует частичное ослабление связей и диссоциация молекулы:



Насыщенные углеводороды сорбируются в меньшей степени, но для них также возможна диссоциация по связи C-H:



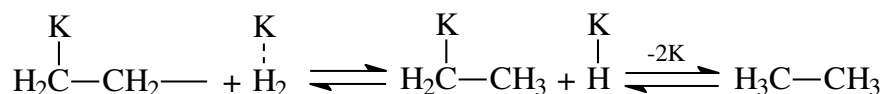
Олефины, ароматические соединения и в еще большей мере ацетилен и его гомологи обладают высокой способностью к сорбции, которая протекает в основном за счет частичного или полного раскрытия ненасыщенной связи:



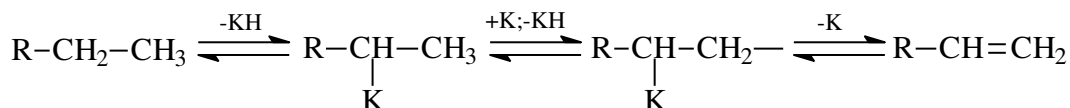
Оксидные катализаторы ведут себя аналогично, но их способность к хемосорбции водорода и углеводородов меньше, чем у металлов.

Органические O- и N-содержащие соединения лучше сорбируются на оксидных катализаторах, чем на металлах.

Далее взаимодействие протекает между двумя хемосорбированными частицами, находящимися на соседних активных центрах поверхности или между хемосорбированной частицей и физически адсорбированной или налетающей из объема молекулой. При этом все элементарные стадии процесса обратимы:



или



7.5. Дегидрирование парафинов в диены

Технология одностадийного дегидрирования парафинов в диены:



В рассматриваемом процессе (рис. 7.1) применяется алюмохромовый оксидный катализатор. Реакционный узел при одностадийном процессе включает ряд блоков, состоящих из 5-8 горизонтальных реакторов со стационарным слоем катализатора. Каждый реактор работает периодически, по регенеративному принципу использования тепла в период выжигания кокса и регенерации катализатора, который разогревается до 600 °С. Затем следует эвакуация газов сгорания при помощи вакуума (1,5-2 мин) и дегидрирование, когда тепло насадки используется для проведения эндотермического процесса и она охлаждается до минимума допустимой температуры (580 °С). После этого реактор продувают перегретым водяным паром для вытеснения углеводородов (1,5-2 мин) и вновь проводят регенерацию катализатора.

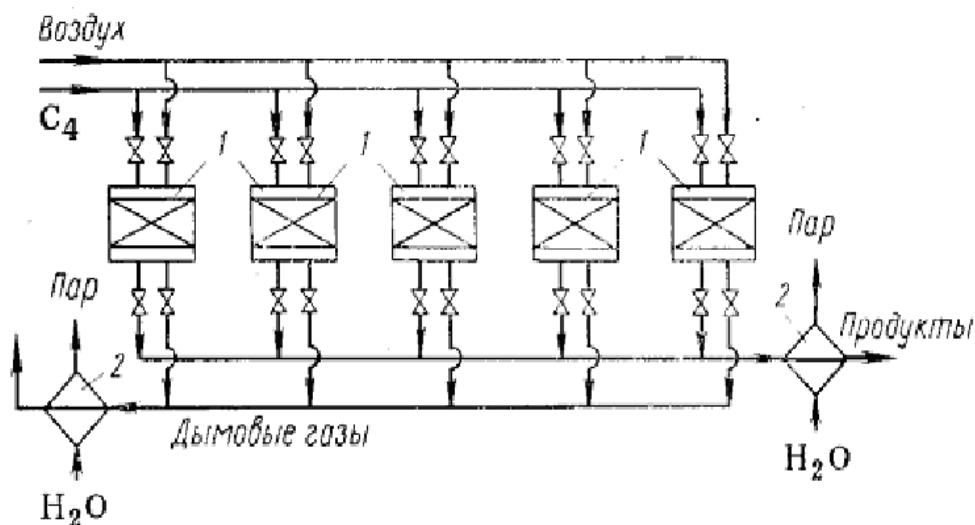


Рис. 7.1. Реакционный узел для одностадийного дегидрирования парафинов в диены: 1 – реакторы; 2 – котлы-утилизаторы

Чтобы охлаждение в период дегидрирования происходило не слишком быстро, к катализатору добавляют гранулы прокаленного глинозема, играющего роль аккумулятора тепла. Но в этом случае стадии дегидрирования и регенерации длятся всего по 5-9 мин с общей длительностью цикла работы реактора 15-20 мин. Все переключения потоков проводятся автоматически, и благодаря наличию в блоке 5-8 реакторов создается непрерывный и постоянный поток исходных веществ и получаемых продуктов. Степень конверсии исходного сырья составляет 20-30 % при селективности 55 %. Контактный газ содержит ~11 % (масс.) бутадиена-1,3 и 25-30 % (масс.) бутенов.

7.6. Технология жидкофазного гидрирования

Жидкофазное гидрирование проводят путем барботирования водорода через жидкую реакционную массу. Этим способом всегда гидрируют высококипящие вещества (жиры, высшие карбоновые кислоты и их эфиры, динитрилы, динитросоединения), поскольку перевод этих соединений в газообразное состояние потребует значительных материальных затрат.

В зависимости от того, в какой форме применяется катализатор, жидкофазные процессы гидрирования можно разделить на три группы:

1. С тонкодиспергированным катализатором, нередко получаемым непосредственно в массе гидрируемого вещества. Такой катализатор очень активен, но его трудно отделять от гидрогенизата при последующей переработке.
2. С суспендированным в реакционной массе катализатором, измельченным до определенного размера. Он легко отделяется от гидрогенизата при последующем фильтровании, но постепенно истирается при работе, что ведет к износу стенок аппаратов и трубопроводов.
3. С неподвижным (стационарным) катализатором, используемым в виде гранул различной формы, достаточно крупных, чтобы их не уносили потоки жидкости и газа. Этот вариант наиболее удачен, так как исключается стадия фильтрования гидрогенизата.

Наконец, процессы жидкофазного гидрирования можно осуществить как периодические или как непрерывные.

Типы реакционных устройств (рис. 7.2). Реакционная масса в процессах жидкофазного гидрирования является, как правило, трехфазной (жидкий реагент, твердый катализатор и газообразный водород). Реакция протекает на поверхности катализатора, ее скорость при прочих равных условиях зависит от концентрации водорода в жидкости, зависящей от давления, скорости растворения водорода в реакционной массе и скорости ее диффузии к поверхности катализатора. Повышению скорости благоприятствуют высокое

давление водорода и перемешивание реакционной массы, что является характерной чертой жидкофазного гидрирования.

На рис. 7.2 (тип *a*) показан реакционный узел периодического действия для работы с суспендированным катализатором. Реакционная колонна примерно на три четверти заполнена жидкой реакционной массой, через которую барботируют водород, подаваемый снизу через распределительное устройство. Верхняя часть колонны расширена и играет роль брызгоуловителя (там имеются полки или слой насадки из колец Рашига). Отвод реакционного тепла осуществляют путем принудительной циркуляции жидкости через выносной холодильник. Водород подают в колонну в значительном избытке, чтобы турбулизировать движение жидкости и поддержать катализатор в суспендированном состоянии.

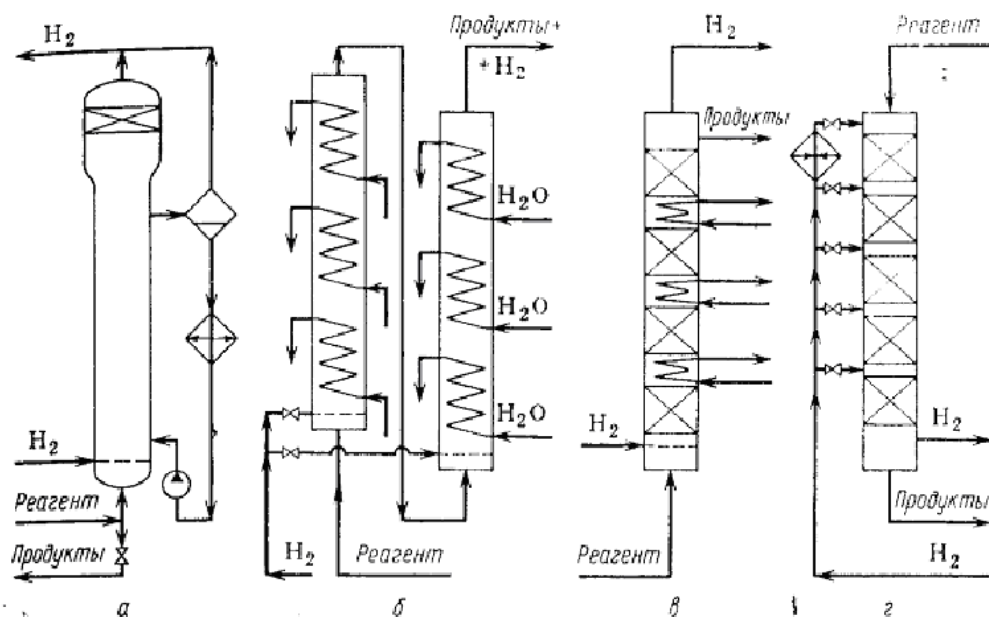


Рис. 7.2. Реакционные узлы для жидкофазного гидрирования: *a* — колонна периодического действия с выносным охлаждением для процесса с суспендированным катализатором; *б* — каскад колонн непрерывного действия с внутренним охлаждением для процесса с суспендированным катализатором; *в* — колонна непрерывного действия с внутренним охлаждением для процесса со стационарным катализатором; *г* — колонна непрерывного действия с охлаждением холодным водородом для процесса со стационарным катализатором

Непрореагировавший водород выходит из колонны сверху и обычно захватывает с собой пары реагентов и воды, выделяющейся при гидрировании. Его охлаждают, отделяют от жидкости и возвращают циркуляционным

компрессором в колонну гидрирования. По окончании операции заполняют раствор новой порцией реагента с катализатором, нагревают жидкость паром до требуемой температуры и начинают циркуляцию водорода. О завершении процесса судят по данным анализа реакционной смеси. Рассмотренный реактор не пригоден для непрерывного процесса, поскольку он работает в режиме полного смешения.

Для непрерывного процесса с суспендированным катализатором приходится использовать каскад из двух или более последовательных колонн (тип б). В этой схеме исходный реагент подают только в первую колонну, и жидкость протекает из одного аппарата в другой. Чтобы избежать излишнего перемешивания реакционной массы, здесь лучше применять внутреннее охлаждение и прямоток жидкости и газа, подаваемых в нижнюю часть колонн и выводимых сверху. В зависимости от рабочей температуры хладагентом может служить вода или водный конденсат.

При работе со стационарным слоем катализатора только в редких случаях слабоэкзотермических реакций можно использовать адиабатические аппараты с одним сплошным слоем катализатора. Чаще катализатор укладывают в специальные корзины с перфорированным дном; в пространстве между корзинами находятся охлаждающие змеевики (тип в) или вводится холодный водород (тип г), аккумулирующие реакционное тепло. В этом случае каждый слой катализатора работает в адиабатическом режиме, и реагенты, проходя через слой, разогреваются, после чего перед следующим слоем катализатора происходит охлаждение смеси. Направление потоков жидкости и водорода может в принципе быть трех вариантов: противоток жидкости с верха колонны и газа с низа; прямоток жидкости и газа снизу вверх; прямоток, наоборот, сверху вниз. Во втором случае, изображенном на рис. 7.2 (тип в), реактор работает с затоплением слоя катализатора, что ведет к значительному увеличению его гидравлического сопротивления. Если оба реагента подают с верха колонны, насадка катализатора только орошается жидкостью (тип г) и гидравлическое сопротивление становится небольшим.

7.7. Технология газозного гидрирования

Гидрирование в газовой фазе проводят, пропуская смесь водорода с парами органического вещества через гетерогенный контакт. Этот процесс применяют для веществ, летучесть которых при температуре реакции достаточна для создания необходимого парциального давления их парогазовой смеси. При большом избытке водорода, высокой температуре или снижении общего давления этим путем можно гидрировать и менее летучие вещества. Процесс широко используют для гидрирования бензола, фенола, нитробензола, алифатических альдегидов и кетонов.

Подавляющее большинство реакций газофазного гидрирования проводится со стационарным катализатором в виде шариков, таблеток или в других формах, размером 3-5 мм. Только в редких случаях применяют мелкодиспергированный контакт – для процесса с псевдоожиженным слоем катализатора.

Типы реакционных устройств (рис. 7.3). В трубчатых аппаратах, применяемых для проведения сильно экзотермических процессов гидрирования (восстановление нитросоединений, гидрирование ароматических соединений), катализатор помещают в трубах диаметром 25-30 мм (тип *а*). Парогазовую смесь водорода с органическим реагентом обычно подают сверху (иногда снизу), и реакция протекает в трубах на зернах контакта. Выделяющееся тепло снимается хладагентом, циркулирующим в межтрубном пространстве. В качестве хладагента особенно подходит кипящий водный конденсат; в этом случае можно утилизировать тепло реакции для получения водного пара. В таких аппаратах невелика степень использования реакционного объема, поэтому для менее экзотермических реакций применяют аппараты со сплошным слоем катализатора, помещенного на дырчатых полках или в специальных корзинах в несколько слоев. В пространстве между слоями имеются холодильники (по типу аппарата, изображенного на рис. 7.2 тип *в*, но с верхней подачей парогазовой смеси). Иногда используют несколько адиабатических реакторов со сплошным слоем катализатора и промежуточным охлаждением реакционной массы. Для еще менее экзотермических реакций (гидрирование насыщенных альдегидов) можно ограничиться подачей между слоями катализатора холодного водорода, который воспринимает избыточное тепло (по типу аппарата, изображенного на рис. 7.2 тип *г*). При газофазном гидрировании карбоновых кислот или их эфиров в спирты можно вообще обойтись без охлаждения реакционной смеси.

При работе при высоком давлении нередко используют аппараты следующего вида: катализатор размещают в несколько слоев в специальных катализаторных коробках (рис. 7.3, тип *б*), которые монтируют вне реактора, вынимают из него и вставляют при замене катализатора. В кольцевое пространство между корпусом реактора и катализаторной коробкой подают холодный водород или реакционную смесь для частичного отвода тепла и предохранения корпуса от действия высоких температур. В несколько мест по высоте коробки вводят холодный водород, причем, чтобы не ослаблять корпус реактора, все трубы выведены не сбоку, а через массивную крышку и днище.

При проходе парогазовой смеси через сплошной слой катализатора температура несколько повышается, поэтому высоту слоя нужно подбирать так, чтобы не происходило чрезмерного перегрева и температура находилась в допустимых оптимальных пределах.

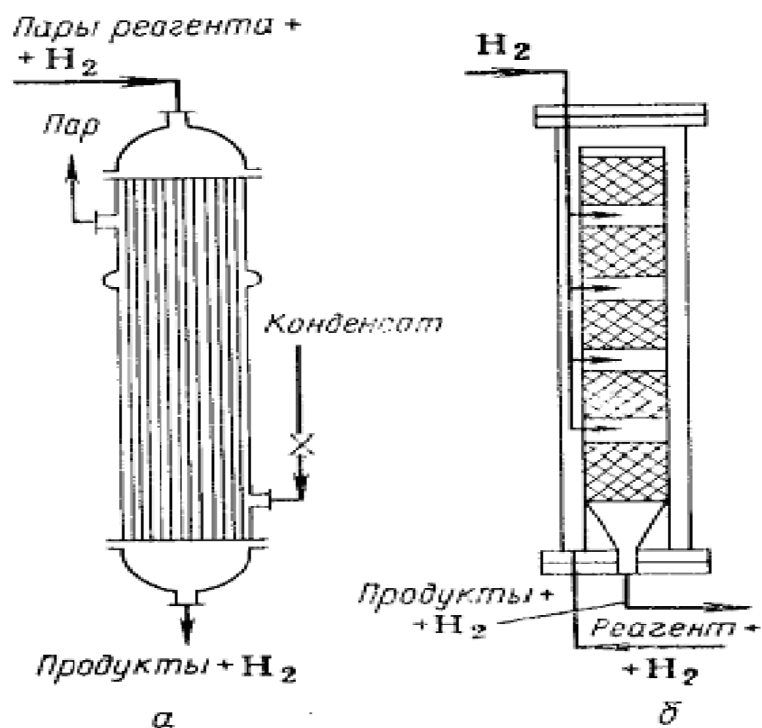


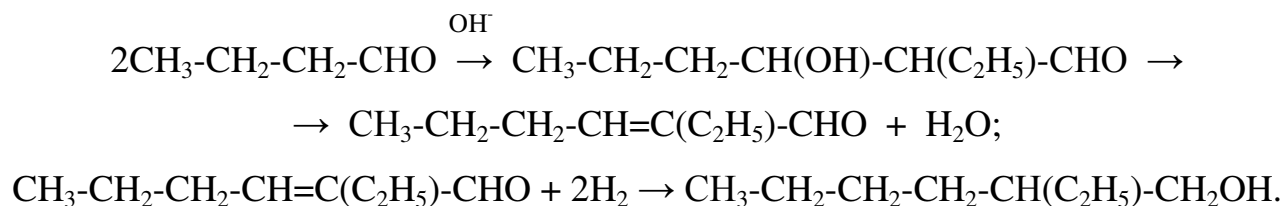
Рис. 7.3. Реакционные аппараты для газофазного гидрирования: *a* – трубчатый реактор; *б* – колонна с несколькими слоями гетерогенного катализатора и охлаждением холодным водородом

Важным методом регулирования температуры при газофазном гидрировании является применение большого избытка водорода по сравнению с теоретически необходимым. Он составляет в разных процессах от 5:1 до (20-30):1. Избыточный водород аккумулирует выделяющееся тепло, предотвращая перегрев реакционной массы. Естественно, что в каждом случае имеется оптимальный избыток водорода, при установлении которого необходимо учитывать затраты на его рециркуляцию.

Глава 8. ПРОЦЕССЫ КОНДЕНСАЦИИ

Процессы присоединения и конденсации по карбонильной группе занимают очень важное место в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза. Благодаря доступности многих альдегидов и кетонов и их высокой реакционной способности этим путем можно синтезировать мономеры и исходные вещества для получения полимерных материалов (дифенилпропан, пентаэритрит и др. многоатомные спирты, изопрен, капролактан), промежуточные продукты органического синтеза (высшие спирты, альдегиды и кетоны), растворители (оксоланы, изобутилметилкетон) и др.

Из продуктов конденсации и дальнейшего превращения альдегидов наибольшее значение имеет 2-этилгексанол, сложные эфиры которого широко применяются как пластификаторы полимеров, как смазочные масла и присадки. Его получают альдольной конденсацией *n*-масляного альдегида с последующей дегидратацией в 2-этилгексеналь и гидрированием последнего в 2-этилгексанол:



Побочно образуются продукты конденсации *n*-масляного альдегида с альдолом и ненасыщенным альдегидом, тримеры альдегидов и т.д. Обычно совмещают две первые реакции в одном аппарате, проводя конденсацию в присутствии щелочи при 90-130 °С. Выход 2-этилгексенала достигает 90 %.

Более новые способы синтеза 2-этилгексанола состоят в совмещении оксосинтеза масляных альдегидов с альдольной конденсацией и дегидратацией (*альдок-процесс*), когда к карбонилам кобальта добавляют щелочь, катализирующую две последние реакции. Предложен и другой процесс, совмещающий гидроформилирование, альдольную конденсацию, дегидратацию и гидрирование. Это удастся осуществить в присутствии щелочи и при катализе карбонилами кобальта, модифицированными трибутилфосфином.

Технология процесса (рис. 8.1). К *n*-масляному альдегиду поступающему в реактор 1, непосредственно перед введением в реактор дозируют 40%-й NaOH (~ 0,05 %). Температурный режим в реакторе (100- 130 °С) поддерживают за счет выделяющегося тепла, избыток которого снимают путем циркуляции реакционной массы через выносной холодильник 2. В реакторе происходят альдолизация и дегидратация альдоля с образованием 2-этилгексенала. Продукты реакции охлаждают в холодильнике 3, после чего они расслаиваются

в сепараторе 4 на нижний (водный) и верхний (органический) слой. Воду направляют на отпаривание органических веществ и затем на очистку. Органический слой подвергают ректификации в колоннах 5 и 6; отгоняя вначале легкий погон (непревращенный масляный альдегид, остатки воды и др.), а затем (в вакууме) 2-этилгексеналь, выводя из куба колонны 6 тяжелые побочные продукты. 2-Этилгексеналь подвергают затем гидрированию. Чтобы избежать в дальнейшем потемнения эфиров 2-этилгексанола и полимерных материалов (к которым эти эфиры добавляют как пластификаторы), гидрирование нужно вести до высокой степени насыщения как двойных связей, так и альдегидных групп.

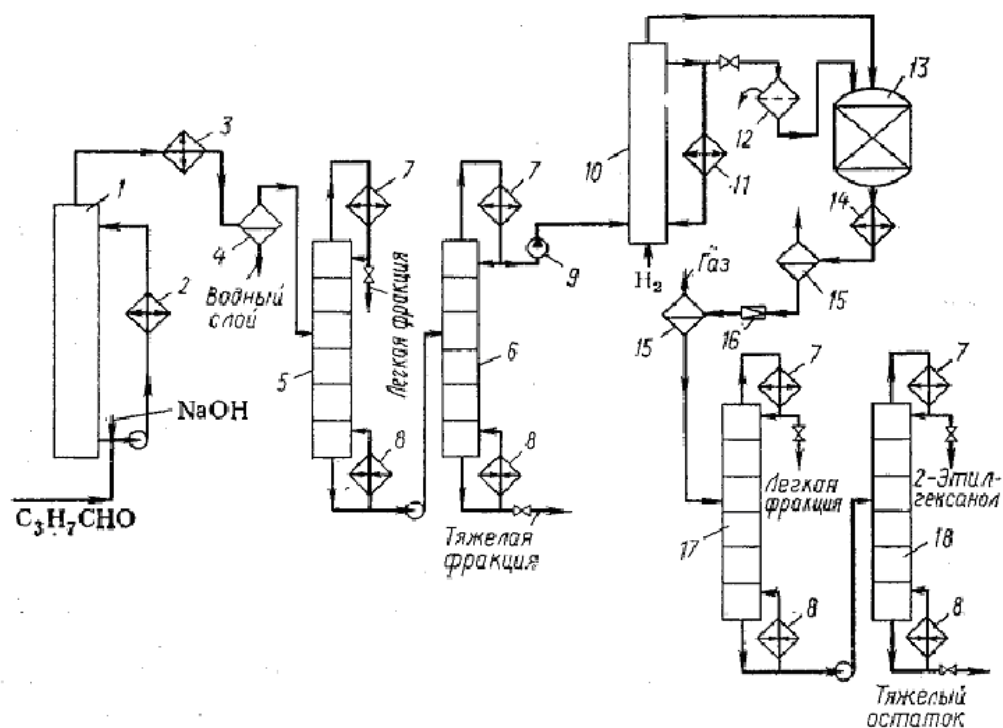


Рис. 8.1. Технологическая схема получения 2-этилгексанола: 1 – реактор; 2, 3, 11, 14 – холодильники; 4, 15 – сепараторы; 5, 6, 17, 18 – ректификационные колонны; 7 – дефлегматоры; 8 – кипятильники; 9 – насос; 10, 13 – колонны гидрирования; 12 – фильтр; 16 – дроссельный вентиль

По этой причине гидрирование проводят в две стадии в жидкой фазе под давлением 2-3 МПа. Первую ступень гидрирования проводят в колонне 10 с суспендированным в жидкости смешанным металлоксидным катализатором. Тепло реакции отводится за счет нагревания водорода, частичного испарения и циркуляции смеси через выносной холодильник 11. Вторая стадия (догидрирование) ведется в адиабатических условиях в аппарате 13 со стационарным слоем катализатора $\text{Ni} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, причем жидкость из реактора 10 предварительно освобождается от взвешенного катализатора в фильтре 12.

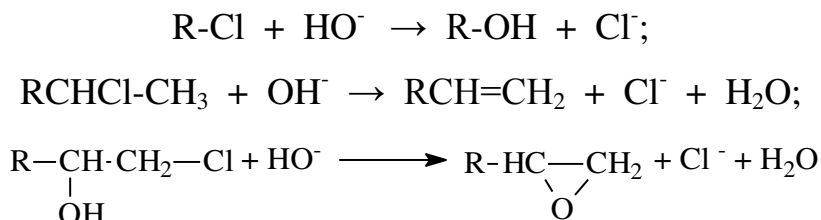
После охлаждения газожидкостную смесь из реактора 13 разделяют в сепараторе 15, водород дожимают до рабочего давления и возвращают в реактор первой стадии, а жидкость дросселируют и направляют на ректификацию. Ректификация проводится под вакуумом в колоннах 17 и 18. Вначале отгоняют лёгкий погон и затем отделяют технически чистый 2-этилгексанол от тяжелого остатка, направляемого на сжигание. Выход продукта составляет 85-90 %.

Глава 9. ПРОЦЕССЫ ГИДРОЛИЗА

Гидролизом жиров, целлюлозы и углеводов давно получают мыло, глицерин, этанол и др.

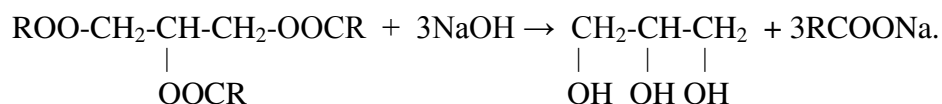
Реакциями *гидролиза* называются процессы замещения или двойного обмена, протекающие под действием воды или щелочей.

Их можно классифицировать на реакции гидролиза, идущие с расщеплением связей C-Cl, C-O, C-N и др. При этом для хлорпроизводных кроме собственно гидролиза с замещением хлора может происходить щелочное дегидрирование с образованием ненасыщенных соединений или α -оксидов:

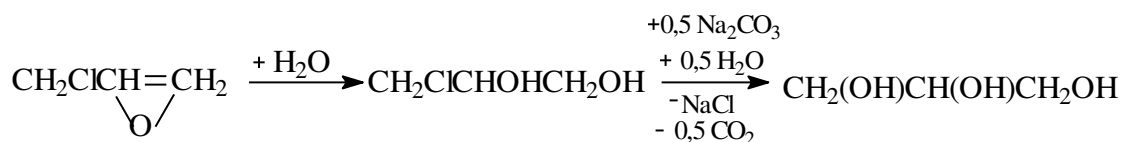


Гидролиз хлорпроизводных с замещением атома хлора ведут в избытке воды при помощи Na_2CO_3 (получение спиртов). В зависимости от реакционной способности хлорпроизводных процесс проводят при 120-125 °С. Для поддержания смеси в жидком состоянии требуется давление 0,5-1,0 МПа. В таких условиях время контакта изменяется от нескольких минут до 20-30 мин.

Глицерин – это сиропообразная сладковатая жидкость (т.кип. 290 °С). Его широко применяют для получения глифталевых полимеров – продуктов поликонденсации с фталевым ангидридом, для изготовления нитроглицериновых порохов, растворителя триацетина (триацетат глицерина), а также косметических и медицинских препаратов. Глицерин находится в природе в виде сложных эфиров в различных животных и растительных жирах. Их гидролиз с одновременным получением глицерина и мыла был первым и до настоящего времени остается главным способом производства глицерина:



Усложненным, но практически важным примером является гидролиз эпихлоргидрина. Это вещество содержит атом галогена и трехчленный эпоксидный цикл, который гидролизуется водой при катализе Na_2CO_3 в первую очередь, после чего замещается и атом хлора образует глицерин:



Побочно получают простые эфиры глицерина.

Технология синтеза глицерина из эпихлоргидрина (рис. 9.1). Эпихлоргидрин и 5-6%-й раствор Na_2CO_3 эмульгируют в насосе 1, где смесь сжимают до 0,6-1 МПа, и закачивают её через подогреватель 2 в трубчатый реактор 3. В нем протекают описанные ранее реакции и образуется глицерин и его простые эфиры. Реакционную смесь дросселируют в клапане 4 до атмосферного давления, а в сепараторе 5 отделяют газопаровую фазу (углекислый газ и водяные пары) от жидкой (водные растворы глицерина, его эфиров, хлористого натрия и непревращенного Na_2CO_3). Ввиду большого различия в летучести воды и глицерина основную массу воды отделяют выпариванием: жидкость проходит последовательно выпарные кубы 6, из которых первый обогревается посторонним паром, а второй, работающий в вакууме, - соковым паром из первого куба. После каждого выпарного аппарата жидкость проходит фильтры 7, где отделяется хлористый натрий.

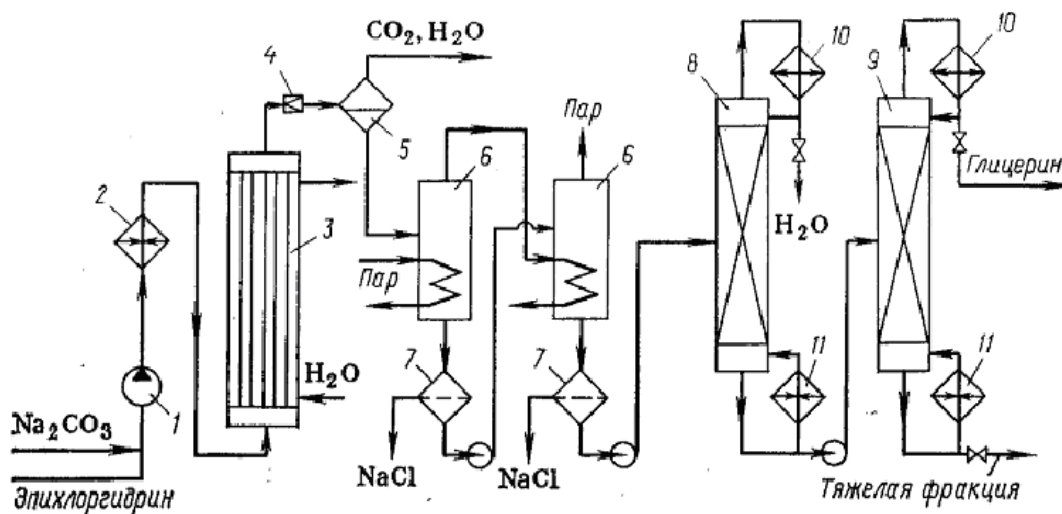


Рис. 9.1. Технологическая схема получения глицерина хлорным методом:

1 – насос; 2 – подогреватель; 3 – реактор; 4 – дроссельный клапан; 5 – сепаратор; 6 – выпарные кубы; 7 – фильтры; 8 – колонна отгонки воды; 9 – колонна отделения тяжелой фракции; 10 – конденсатор-дефлегматор; 11 – кипятильники

Примерно 80%-й глицерин после выпаривания подвергают вакуум-ректификации в колонне 8 для отделения остатков воды и в колонне 9 для удаления высококипящих эфиров глицерина, остающихся в кубе. Дистиллят

последней колонны представляет собой 98-99%-й глицерин. Его часто подвергают дополнительной очистке (обесцвечиванию), адсорбируя окрашенные примеси активированным углем.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. - М.: Химия, 1988. 592 с.

Паушкин Я.М., Андельсон С.В., Вишнякова Т.П. Технология нефтехимического синтеза. - М.: Химия, 1985. 327 с.

Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. - М.: Высш. школа, 1984. 463 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 3. ПРОЦЕССЫ НИТРОВАНИЯ.....	4
3.1. Нитрование ароматических соединений.....	4
3.2. Нитрование парафинов.....	5
Глава 4. ПРОЦЕССЫ ЭТЕРИФИКАЦИИ.....	10
4.1. Характеристика процесса этерификации.....	10
4.2. Термодинамика реакций этерификации.....	12
4.3. Механизм реакции этерификации.....	14
4.4. Этерификация при катализе сульфокатионитом.....	17
Глава 5. ПРОЦЕССЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ.....	19
5.1. Характеристика процессов алкилирования.....	19
5.2. Алкилирующие агенты и катализаторы.....	20
5.3. Алкилирование по атому углерода (С-алкилирование).....	22
5.4. Алкилирование по атому кислорода (О-алкилирование).....	23
5.5. N-Алкилирование.....	25
5.6. Оксиалкилирование.....	27
5.7. Винилирование.....	28
Глава 6. ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ.....	31
6.1. Классификация процессов окисления.....	31
6.2. Окислительные агенты.....	33
6.3. Радиально-цепное окисление.....	34
6.3.1. Окисление углеводов в гидропероксиды.....	34
6.3.2. Окисление парафинов.....	36
6.3.3. Окисление насыщенных альдегидов и спиртов.....	37
6.4. Гетерогенно-каталитическое окисление углеводов и их производных.....	40
6.4.1. Гетерогенные катализаторы окисления.....	40
6.4.2. Окисление олефинов по насыщенному атому углерода.....	40
6.4.3. Производство этиленоксида.....	42
6.4.4. Окисление и окислительное сочетание олефинов при катализе комплексами металлов.....	44
Глава 7. ПРОЦЕССЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ.....	47
7.1. Классификация реакций дегидрирования.....	47
7.2. Классификация реакций гидрирования (или гидрогенизации).....	48
7.3. Катализаторы процессов дегидрирования и гидрирования.....	50
7.4. Механизм реакций дегидрирования и гидрирования.....	51
7.5. Дегидрирование парафинов в диены.....	52
7.6. Технология жидкофазного гидрирования.....	53
7.7. Технология газофазного гидрирования.....	55
Глава 8. ПРОЦЕССЫ КОНДЕНСАЦИИ.....	58

Глава 9. ПРОЦЕССЫ ГИДРОЛИЗА.....	61
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	63

Редактор и корректор Н.П. Новикова

Техн. редактор Л. Я. Титова

Темплан 2019, поз. 27

Подп. к печати 08.04.19. Формат 60x84/16. Бумага тип № 1.

Печать офсетная. 4,25 уч. изд. л.; 4,25 печ. л. Изд. № 27.

Тираж 100 экз. Цена «С». Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095, СПб.,
ул. Ивана Черных, 4