

Министерство науки и высшего образования РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

**ТЕХНОЛОГИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**  
**сборник учебно-методических материалов**  
для направления подготовки 18.03.01 – Химическая технология

Благовещенск, 2019

*Печатается по решению  
редакционно-издательского совета  
инженерно-физического факультета  
Амурского государственного  
университета*

*Составитель: Т.А. Родина*

Технология нефтехимического синтеза: сборник учебно-методических материалов для направления подготовки 18.03.01. – Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2019.

© Амурский государственный университет, 2019

© Кафедра химии и химической технологии, 2019

© Т.А. Родина, составление

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Краткое содержание теоретического материала	5
Методические указания для самостоятельной работы	77

## ВВЕДЕНИЕ

Целью изучения дисциплины является освоение теоретических представлений основных технологических процессов получения важнейших продуктов нефтехимического синтеза.

Задачами дисциплины являются:

- изучение химии и теоретических основ процессов алкилирования, гидролиза, гидратации, дегидратации, этерификации, амидирования, сульфатирования, сульфирования, сульфоокисления, сульфохлорирования, нитрования, галогенирования, окисления, гидрирования, дегидрирования, а также синтезов на основе оксида углерода.
- изучение технологии основных производств указанных процессов.
- формирование способности использовать полученные знания для решения прикладных задач учебной и профессиональной деятельности.

В процессе освоения дисциплины студент формирует и демонстрирует следующие профессиональные компетенции:

- способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции;
- способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения;
- способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса;
- готовностью изучать научно-техническую информацию, отечественный и зарубежный опыт по тематике исследования;

В результате освоения дисциплины обучающийся должен демонстрировать следующие результаты образования:

1) Знать: типовые процессы химической технологии, химию и теоретические основы процессов, используемое сырье, основные реакционные агенты, катализаторы процессов, условия протекания процессов, побочные процессы и способы их подавления, преимущества новых технологий, параметры и режимы работы типового оборудования.

2) Уметь: выбирать оптимальные реакционные аппараты для конкретных технологических процессов, обосновывать параметры процесса для конкретной технологической схемы, анализировать недостатки технологических процессов, осуществлять поиск научной информации по тематике исследования.

3) Владеть: методами определения оптимальных и рациональных технологических режимов работы оборудования, навыками оптимизации технологической схемы производства, навыками работы с информационными базами данных, информационно-справочными и поисковыми системами.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

### Сырье для нефтехимического синтеза

Важнейшими видами сырья нефтехимической промышленности являются низшие предельные и непредельные углеводороды, ароматические и нафтеновые углеводороды.

В нефтехимической технологии сравнительно немного процессов синтеза с получением целевых продуктов (продуктов потребления), использующих в качестве сырья газовые или нефтяные фракции (смеси углеводородов). Среди них можно отметить: некоторые процессы производства моющих средств типа алкиларилсульфонатов из крекингových бензинов, эмульгаторов из керосина и газойля, жирных кислот окислением смеси твердых и жидких парафинов, нафтенowych мыл (мылонафт) из керосиновых и масляных фракций, крезолов из бензиновых фракций крекинга.

В большинстве нефтехимических процессов используют практически чистые соединения – углеводороды сравнительно небольшой молекулярной массы. Главным углеводородным сырьем для нефтехимической промышленности являются смеси газообразных, жидких и твердых углеводородов.

Природные газы состоят в основном из метана и других насыщенных углеводородов; в них также присутствуют инертные (азот, диоксид углерода) и редкие газы (аргон, ксенон). Природные газы добывают при разработке газовых и газоконденсатных (глубоко залегающих газовых, с высоким пластовым давлением) месторождений.

Попутные нефтяные газы получают как побочный продукт при добыче нефти. Эти газы растворены в пластовой нефти и при ее добыче выделяются вследствие снижения давления. Состав газов колеблется в значительных пределах и зависит от типа месторождения и условий добычи нефти.

Газы нефтепереработки образуются в процессах крекинга, коксования, риформинга; их также отбирают на установках стабилизации и прямой перегонки нефти. В зависимости от характера этих процессов состав получаемых газов меняется в широких пределах. Например, газ каталитического риформинга содержит до 60% водорода; остальное – насыщенные углеводороды. Газы крекинга и коксования состоят из насыщенных и ненасыщенных углеводородов.

Газы стабилизации нефти отличаются высоким содержанием пропана, бутана, пентана и изопентана, что делает их ценным сырьем для получения бутана и изопрена. Газовые бензины содержат бутан, пентан, изопентан, а также углеводороды  $C_6$  и  $C_7$  нормального и изостроения. Газовые конденсаты содержат 15-30% ароматических углеводородов, 25-40% нафтенов и 20-60% парафинов (в зависимости от месторождения).

Жидкие дистилляты и нефтепродукты, образующиеся при различных процессах переработки нефти, тоже используют как исходное сырье в нефтехимических процессах, точнее как источник для выделения тех или иных групп углеводородов. Так, из продуктов каталитического риформинга выделяют ароматические углеводороды, из продуктов термического и каталитического крекинга – олефины, из продуктов депарафинизации дизельного топлива – парафины. При этом производство сырья для нефтехимического синтеза тесно переплетается с выпуском топливных нефтепродуктов. Вместе с тем выработка химического сырья в общем объеме нефтепереработки постоянно повышается.

#### Основные направления химической переработки углеводородного сырья

Парафиновые углеводороды. В качестве исходного сырья для нефтехимической промышленности важнейшими являются метан, этан, пропан, бутан и пентан. Важнейшим направлением применения парафиновых углеводородов является производство олефинового сырья методами пиролиза и дегидрогенизации.

Парафины  $C_{10}$ – $C_{20}$  используют в производстве моющих средств, смазочных масел, эмульгаторов для синтетических каучуков и др. Чрезвычайно ценным сырьем являются парафины, состоящие из углеводородов с 18–44 атомами углерода.

Метан в настоящее время используется в основном для производства хлор- и нитропроизводных – метилхлорида, метилхлорида, хлороформа, четыреххлористого углерода, нитрометана, применяемых в качестве растворителей в различных областях техники. При пиролизе метана

образуются ацетилен, сажа и водород, имеющие важное самостоятельное значение. Перспективно использовать метан в процессах окисления для производства формальдегида, метанола и ацетальдегида, а также как сырье при микробиологическом синтезе.

Этан по направлениям переработки во многом сходен с метаном. На основе этана получают аналогичные продукты: этилхлорид и нитроэтан. Важным направлением использования этана является его пиролиз с получением этилена – одного из главных углеводородов для нефтехимического синтеза.

Пропан. При окислении пропана получают ацетальдегид, формальдегид, уксусную кислоту, ацетон. При пиролизе пропана образуются этилен и пропилен. Пропан наряду с метаном и этаном можно использовать и для получения ацетилена. Нитрованием пропана получают нитрометан, нитроэтан и нитропропан.

н-Бутан используют в качестве сырья для производства олефинов – этилена, пропилена, бутиленов, а также ацетилен а и бутадиена. При окислении бутана образуются ацетальдегид, уксусная кислота, ацетон и другие продукты. При нитровании получают 1- и 2-нитробутаны. При изомеризации н-бутан превращается в изобутан.

Изобутан применяют в процессах алкилирования для получения высокооктановых компонентов моторных топлив. При дегидрировании изобутана образуется изобутилен – сырье для получения бутилкаучука, полиизобутилена, полимербензина; кроме того, изобутилен является широко распространенным алкилирующим агентом.

Изопентан практически полностью перерабатывают (дегидрированием) в амилены, которые изомеризуют, дегидрируют и используют для получения изопренового каучука.

Высшие парафины ( $C_{10}-C_{40}$ ) по агрегатному состоянию подразделяют на жидкие (т.пл.  $\sim 25^\circ C$ ) и твердые (т.пл.  $\sim 52-55^\circ C$ ). Области применения жидких и твердых парафинов различны. Жидкие парафины ( $C_{10}-C_{20}$ ) подвергают окислению для производства высших жирных кислот и спиртов, применяемых для получения синтетических моющих веществ. Для той же цели используют продукты хлорирования жидких парафинов – хлорпарафины. Твердые парафины ( $C_{20}-C_{40}$ ) при окислении также дают высшие жирные кислоты. При термическом крекинге твердых парафинов образуются высшие  $\alpha$ -олефины – важное сырье для производства синтетических моющих веществ (вторичных алкилсульфатов), а также алкилбензолов и алкилфенолов для пропроизводства различных водо- и маслорастворимых поверхностноактивных веществ, в том числе присадок к смазочным маслам.

Непредельные углеводороды. В качестве исходного сырья важнейшими являются этилен, ацетилен, пропилен, бутилены и пентены. Из диенов наиболее ценными являются бутадиен и изопрен.

Этилен является наиболее универсальным нефтехимическим сырьем: из него получают этиловый спирт, этиленоксид, этиленгликоль, стирол, дихлорэтан и многие другие химические продукты. Однако в наибольшем количестве этилен используется для производства полиэтилена. Перспективен процесс олигомеризации этилена до высших олефинов, применяемых в качестве алкилирующих агентов в производстве различных продуктов.

Пропилен служит сырьем для синтеза изопропилового спирта, глицерина и эпихлоргидрина, пропиленоксида,  $\alpha$ -метилстирола, изопропилбензола (кумол), акролеина и других веществ. Возрастает роль олигомеров пропилена, а также полипропилена, в ряде областей применения обладающего лучшими свойствами по сравнению с полиэтиленом. Получают распространение в качестве эластомеров и сополимеры этилена с пропиленом. Перспективно направление использования пропилена в синтезе изопрена.

Бутилены играют весьма важную роль в нефтехимической промышленности; в основном они используются для синтеза каучуков. Наиболее массовым сырьем для производства синтетических каучуков являются бутен-1 и бутен-2 – промежуточные продукты, образующиеся при производстве бутадиена-1,3. Сополимеризацией изопрена и изобутилена получают специальный сорт синтетического каучука – бутилкаучук. На основе бутиленов, содержащихся в бутан-бутиленовой фракции крекинг-газов, осуществляют промышленное производство алкилата – высокооктановой добавки к моторному топливу. В промышленном масштабе выпускают низко- и высокомолеку-

лярные полиизобутилены, применяемые как загустители нефтяных смазочных масел и для других целей. Бутилены используют также для промышленного производства вторичных и третичных бутиловых спиртов и других продуктов.

Пентены в настоящее время применяют главным образом для производства изопренового каучука. В некоторых случаях пентены олигомеризуют с получением олигомеров, используемых в качестве алкилирующих агентов.

Бутадиен-1,3 также относится к числу важнейших нефтехимических продуктов. Он служит сырьем для синтеза различных каучуков: бутадиенового, бутадиен-стирольного, бутадиен-метилстирольного, бутадиен-нитрильного, хлоропренового. Известней ряд синтезов на основе бутадиена – получение адипиновой кислоты, циклооктана и циклодекана.

Изопрен полимеризует с получением изопренового каучука. Кроме того, в промышленности изопрен сополимеризуют с изобутиленом, получая бутилкаучук.

Ацетилен применяется для синтеза винилхлорида, ацетальдегида, винилацетата, акрилонитрила, хлорэтиленов и др. Додецен является полупродуктом в производстве наиболее широко применяющегося синтетического моющего средства – натриевой соли изододецилбензолсульфокислоты.

Ароматические углеводороды. Ароматические углеводороды находят широкое применение в нефтехимической промышленности. Наибольшее значение имеет бензол, который по объему потребления сравним с этиленом. Бензол и его гомологи в наибольшем количестве получают из нефтяного сырья при каталитическом риформинге прямогонных бензинов, а также бензинов гидрокрекинга. Определенный интерес представляет получение бензола (наиболее крупнотоннажного ароматического сырья) каталитическим гидродеалкилированием толуола и ксилолов.

Крупным источником ароматических углеводородов являются пиролизные смолы – побочные продукты производства олефинов. Масштабы производства пиролизных смол увеличиваются из-за общего увеличения мощностей по получению олефинов и полиолефинов, которые составляют в развитых промышленных странах несколько миллионов тонн в год.

Сырьем для производства нафталина являются газойли каталитического крекинга, содержащие до 25% гомологов нафталина. Еще одним источником нафталина может являться пиролизная смола, содержащая 4-5% нафталина.

Бензол служит сырьем для производства циклогексана, этилбензола, изопропилбензола, высших алкилбензолов и других ценных продуктов.

Толуол подвергают гидродеалкилированию с получением бензола. Толуол применяют также в производстве бензойной кислоты и бензальдегида.

Ксилолы. п-Ксилон в основном перерабатывают в терефталевую кислоту, которая идет на производство синтетического волокна лавсан, окислением о-ксилола получают фталевый ангидрид, окислением м-ксилола – изофталевую кислоту, идущую на производство алкидных полимеров.

Этилбензол служит сырьем в производстве стирола, идущего на производство полистирола и синтетического каучука при сополимеризации стирола с бутадиеном.

Изопропилбензол (кумол) идет на производство  $\alpha$ -метилстирола, являющегося, как и стирол, мономером для синтетического каучука, и на производство фенола и ацетона.

Высшие алкилбензолы с длиной алкильной цепи  $C_{10}-C_{18}$  являются исходными веществами для получения алкилбензолсульфонатов – моющих веществ, а также сульфонатных присадок к смазочным маслам, обладающих моющими свойствами.

Нафтеносые углеводороды. Важнейшей областью промышленного использования нафтеносых углеводородов является превращение их в ароматические углеводороды путем каталитического риформинга.

Циклогексан из всех нафтеносых углеводородов используют в нефтехимическом синтезе наиболее широко. Он служит исходным сырьем для производства адипиновой кислоты, на основе которой осуществляется синтез полиамидного волокна найлон. Из циклогексана получают циклогексанон, который используют в синтезе капролактама, применяемого для синтеза волокна капрон. Циклогексан получают гидрированием бензола или выделяют из нефтяных фракций.

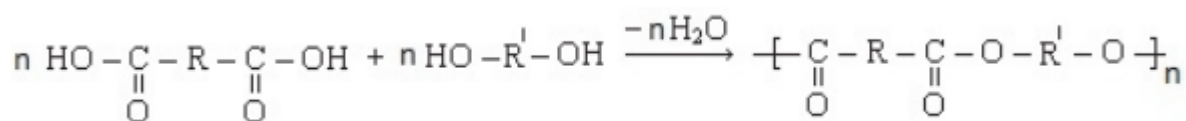
## Процессы этерификации

К реакциям этерификации относятся процессы, ведущие к образованию сложных эфиров. К основным процессам этерификации относятся реакции обратимого взаимодействия органических или неорганических кислот со спиртами с образованием сложных эфиров и воды.

Если кислота двухосновная, реакция идёт в две стадии, на первой стадии образуются кислый эфир, на второй – средний эфир.

Если кислота одноосновная, а спирт многоатомный, реакция также идёт в несколько стадий (по числу спиртовых групп). На промежуточных стадиях образуются неполные эфиры, на конечной стадии – полный эфир.

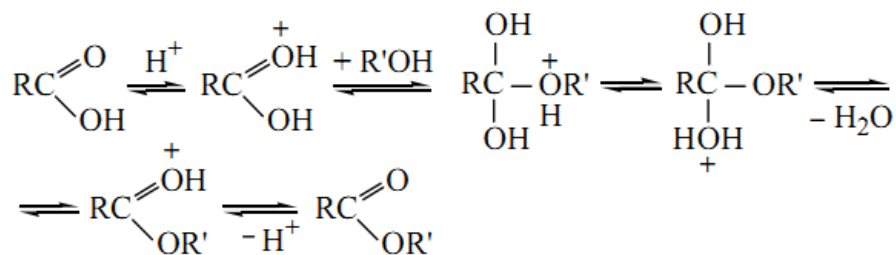
Количество в продуктах реакции кислых, средних, полных и неполных эфиров зависит от соотношения исходных реагентов. Все реакции равновесны (обратимы). Обратные реакции – это гидролиз сложных эфиров, который ещё называют омылением, так как этот процесс используется для получения поверхностно-активных веществ (ПАВ) из природных сложных эфиров (жиров). Эти ПАВ и являются основой мыл. Если и спирт многоатомный и кислота многоосновная, то образуются полимеры (на этом основан синтез полиэфиров) и процесс является необратимым:



Реакции этерификации могут осуществляться без катализатора, но с невысокой скоростью. Для ускорения необходимо увеличивать температуру до 200–300°C. Без катализатора процесс проводят, когда катализатор плохо отделяется от продуктов реакции или ухудшает их качество.

С катализатором процесс идёт быстрее и при более низкой температуре 70–150°C. Для этерификации применяют катализаторы кислотного типа. Если процесс ведет в жидкой фазе, то используют серную кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , соляную кислоту  $\text{HCl}$ , бензолсульфо кислоту  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2\text{OH}$  (гомогенный катализ). В газовой фазе используют оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , фосфаты щёлочноземельных металлов ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  и др.), алюмосиликаты ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ) (гетерогенный катализ).

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



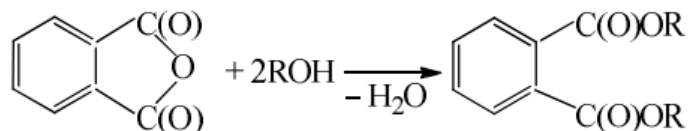
Все стадии равновесны и обратная их последовательность ведет к гидролизу сложного эфира. Строение спирта и карбоновой кислоты влияет как на скорость, так и на равновесие реакции. С удлинением и разветвлением алкильной группы спирта скорость реакции снижается. Особенно медленно этерифицируются третичные спирты и фенолы. Для третичных спиртов константы равновесия очень малы – от 0,005 до 0,001 (для вторичных, а также для аллилового и бензилового спиртов – от 2,0 до 2,5; для первичных 4–4,5), что дает равновесную степень превращения всего 6–10%. Для первичных спиртов конверсия 66–68%. Третичные спирты и фенолы этерифицируют обычно не кислотами, а более активными хлорангидридами и ангидридами.

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



Некоторые кислоты (например, угольная или фосфорная) в реакцию этерификации не вступают. В этом случае для получения сложных эфиров этих кислот используют их ангидриды или хлорангидриды. Реакция с ангидридом идёт в две стадии, на первой стадии при небольшом нагревании образуется сложный эфир и кислота, на второй стадии в более жёстких условиях (при действии кислотных катализаторов) кислота этерифицирует спирт.

Ангидриды кислот обычно более дорогие, чем сами кислоты, но иногда наоборот, например, фталевый или малеиновый ангидриды:

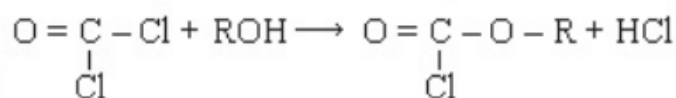


Их используют в производстве дибутилфталата, диоктилфталата. Эти эфиры являются пластификаторами для полимерных материалов (например, поливинилхлорида).

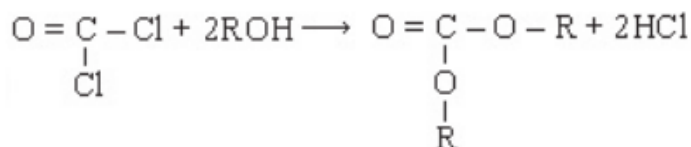
Кислоты, их ангидриды и хлорангидриды называются этерифицирующими агентами. Их активность увеличивается в ряду: кислоты – ангидриды – галогенангидриды.

С хлорангидридами реакция идёт при более низкой температуре, но применение хлорангидридов ограничено из-за высокой их стоимости. На практике применяют их, например, для получения эфиров угольной кислоты.

Фосген вступает в реакцию этерификации без катализатора. Первый атом хлора замещается быстро. При эквимольном соотношении исходных реагентов и температуре около 0°C достигается максимальный выход эфира хлоругольной кислоты (или хлоркарбоната):



Хлоркарбонаты применяют для получения пестицидов. Диэфир угольной кислоты (карбонат) получают в избытке спирта при 70–100°C:



Карбонаты применяют в производстве растворителей и гербицидов. Эфиры кислот фосфора получают из трихлорида фосфора  $\text{PCl}_3$ , хлороксида фосфора  $\text{POCl}_3$  и тиотрихлорида фосфора  $\text{PSCl}_3$ . Эфиры кислот фосфора идут на производство инсектицидов, пестицидов, экстрагентов, пластификаторов. Спирты с карбоновыми кислотами реагируют без теплового эффекта. Реакция спиртов с неорганическими кислотами идёт с выделением тепла за счёт разбавления кислоты выделяющейся водой. С выделением тепла идут реакции с хлорангидридами кислот, а также первая стадия с ангидридами кислот.

Реакции алкоголиза, ацидолиза и переэтерификации – это реакции обменного разложения сложных эфиров со спиртами, кислотами или другим сложным эфиром. Катализируются они сильными кислотами.

Равновесие реакций алкоголиза, ацидолиза и переэтерификации зависит от равновесия соответствующих процессов этерификации. Используются в основном для получения эфиров более высококипящих спиртов (низкомолекулярный спирт легче удаляется из сферы реакции).

#### Технология этерификации

Процесс может осуществляться двумя способами:

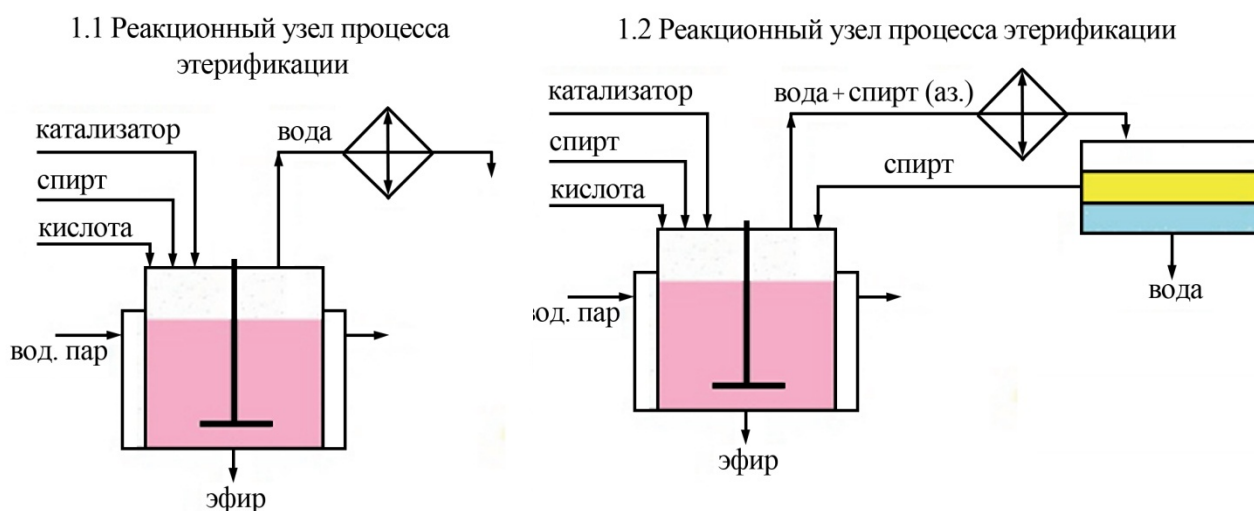
а) В жидкой фазе без катализатора или с гомогенным катализатором. Химическая реакция в той или иной степени совмещена с процессом разделения продуктов. Это наиболее распространённые процессы.

б) В жидкой или газовой фазе с гетерогенным катализатором в проточных реакторах без совмещения с процессом разделения продуктов.

Процессы первой группы являются традиционными и наиболее распространёнными в техно-

логии этерификации. Одной из главных проблем при осуществлении процессов этерификации является их обратимость. Основная задача технологии – наиболее полно сдвинуть равновесие реакции в сторону образования эфира. Высокая конверсия исходных веществ может быть достигнута отгонкой из реактора наиболее летучих продуктов. Когда это невозможно, а также в случае газофазных реакций, для повышения степени конверсии берут избыток одного из реагентов, обычно наиболее дешевого. Благодаря отгонке одного из продуктов реакции, реагенты можно использовать в соотношении, близком к стехиометрическому. В этом отношении кислоты, спирты и их эфиры подразделяют на четыре вида.

1) Кислота, спирт и эфир – высококипящие компоненты в реакционной массе. Это высококипящие эфиры малолетучих кислот и спиртов. Это эфиры двухосновных кислот (фталевой, себациновой (декандиовой), адипиновой), эфиры монокарбоновых кислот  $C_4-C_5$  и выше с гликолями, глицерином или высшими одноатомными спиртами. Вода – самый низкокипящий компонент, её и отгоняют по мере образования, без примеси исходных веществ или эфира (рисунок 1.1). Целевой продукт – эфир – накапливается в реакторе. Для облегчения отгонки воды можно продувать реакционную массу инертным газом или вести отгонку в вакууме.



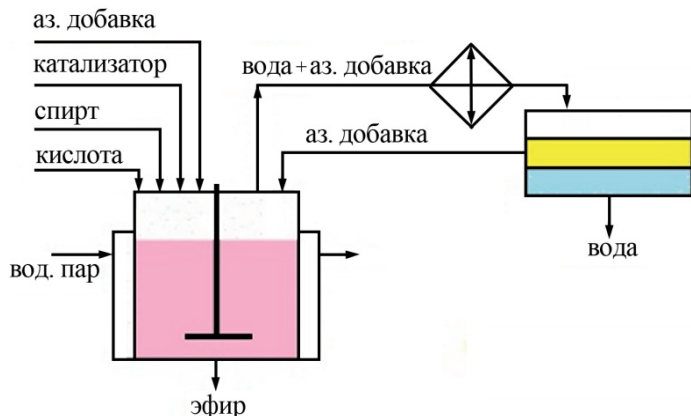
2) Эфир – высококипящий компонент летучих кислот или спиртов. Это эфиры высших кислот со спиртами  $C_1-C_8$ , а также эфиры муравьиной и уксусной кислот с гликолями и глицерином. Спирт с водой – низкокипящие компоненты, который обычно образуют азеотропную смесь. Из реактора отгоняют азеотроп, охлаждают и разделяют после конденсации на два слоя (бутанолы и высшие спирты с водой образуют азеотроп, который разделяется) (рисунок 1.2). Нижний, более тяжёлый, водный слой отводят. Верхний, спиртовый слой, возвращают в реактор. Эфир накапливается в реакторе.

Если азеотроп не расслаивается, то в реактор добавляют азеотропную добавку – бензол или дихлорэтан. При этом вода отгоняется из реактора не со спиртом, а с добавкой, которая образует с водой более низкокипящую азеотропную смесь (рисунок 1.3). Добавка легко отслаивается от воды и возвращается в реактор.

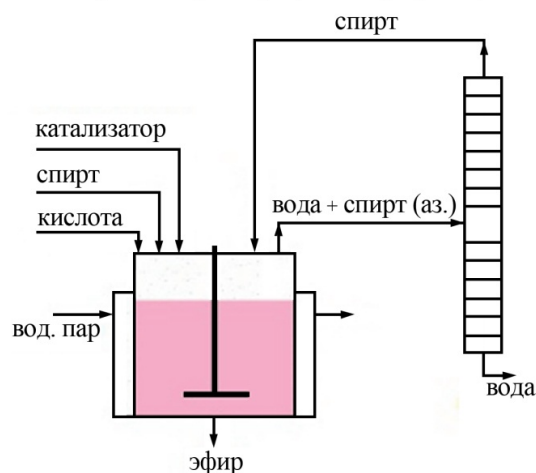
В случае получения эфиров метанола или этанола азеотропная добавка не помогает. В этом случае азеотроп спирта с водой подвергают ректификации (рисунок 1.4).

3) Кислота – высококипящий компонент в реакционной массе. Низкокипящий компонент – азеотроп эфира (эфиры средней летучести – бутил- и пентилацетаты) с водой или тройной азеотроп эфира с водой и спиртом. Азеотроп с высоким содержанием воды. В этом случае из реактора отгоняют азеотроп, конденсируют и расслаивают (рисунок 1.5). Водный слой отводят, а органический слой (эфир или эфир со спиртом) возвращают в реактор. Целевой продукт накапливается в реакторе.

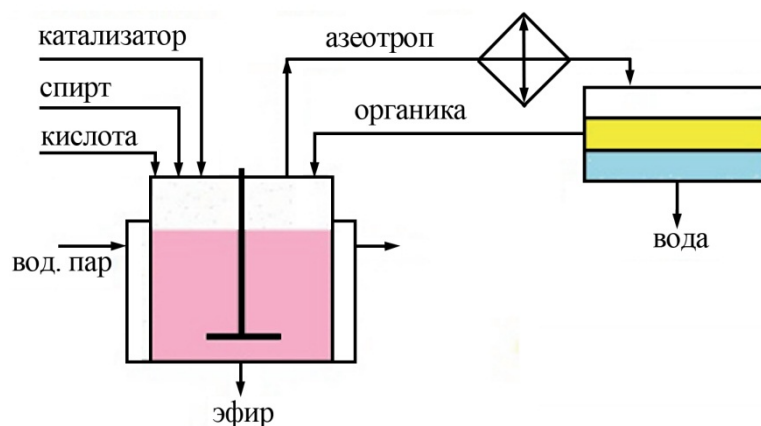
1.3 Реакционный узел процесса этерификации



1.4 Реакционный узел процесса этерификации

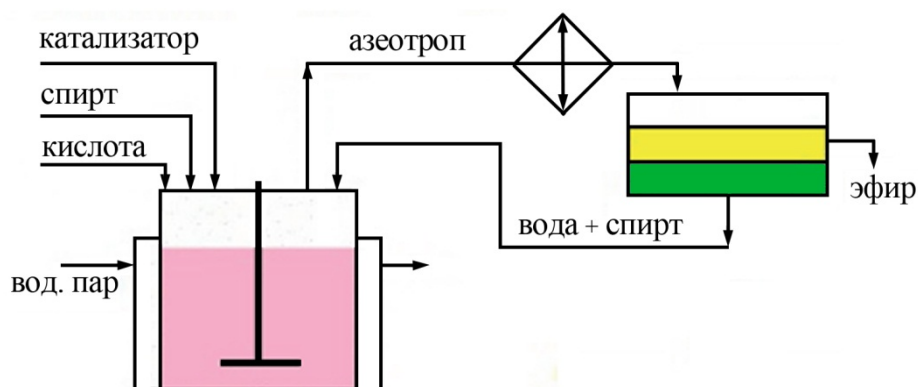


1.5 Реакционный узел процесса этерификации



4) Кислота – высококипящий компонент в реакционной массе. Низкокипящий компонент – тройной азеотроп эфира с водой и спиртом, в которой преобладает эфир (легколетучие эфиры, например, этилацетат). В этом случае отгоняемый из реактора азеотроп после конденсации расслаивается и эфир, как целевой продукт, отводится, а спирт с водой возвращаются в реактор (рисунок 1.6).

1.6 Реакционный узел процесса этерификации



Параметры процессов первой группы:

Концентрация катализатора ~ 0,1%;

Время реакции 2–6 часов;

Температура процесса равна температуре кипения реакционной массы;

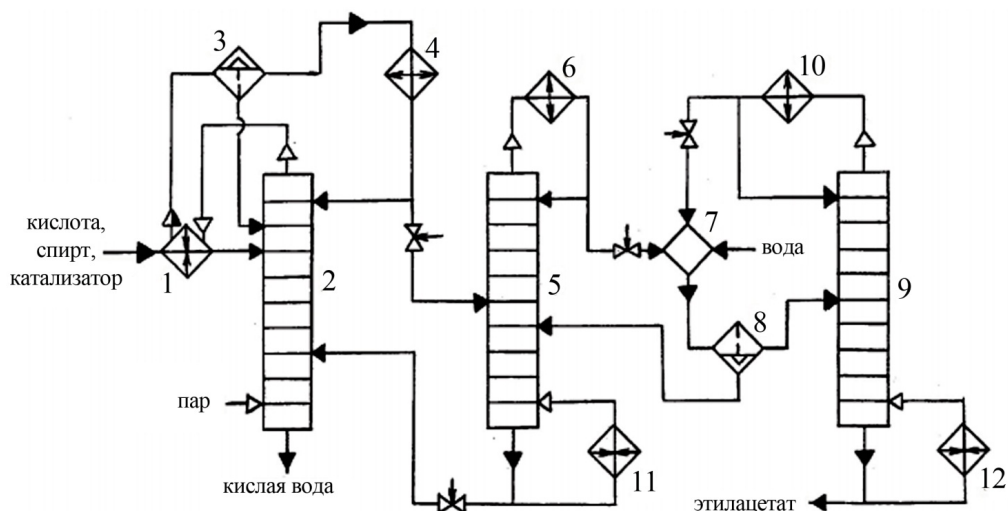
При получении полных эфиров спирт берут в небольшом избытке.

При проведении процесса без катализатора температуру процесса повышают.

Рассмотренные выше реакционные узлы применяются для периодических процессов. Их можно использовать и для непрерывных процессов, но при высокой скорости химической реакции. Обычно для непрерывных процессов применяют каскад реакторов с перетоком кубовой жидкости из одного реактора в другой, но с разделительной системой при каждом реакторе.

Для медленных химических реакций и при небольшом различии в летучести низко- и высококипящих компонентов применяют реактор в виде тарельчатой колонны – эфиризатор. Пример такой технологии – производство этилацетата (рисунок 1.7). Каждая тарелка, имеющая слой жидкости высотой 0,5–1,0 м, играет роль отдельного реактора, причём жидкость перетекает по колонне сверху вниз и находится в состоянии кипения, что обеспечивает совмещение химической реакции с ректификацией.

1.7 Технологическая схема производства этилацетата



Из напорного бака через расходомер непрерывно поступает смесь уксусной кислоты, этилового спирта и катализатора (серная кислота). Она нагревается за счет паров, выходящих из реакционной колонны, в теплообменнике 1 и поступает на верхние тарелки эфиризатора 2. Концентрация катализатора ~0,1%. Подвод тепла в куб реактора 2 осуществляется острым водяным паром. Образующийся этилацетат вместе с парами спирта и некоторого количества воды образует азеотроп (20% этилацетата, 70% спирта и 10% воды), который отгоняется из верха реактора, а жидкость, стекающая вниз по тарелкам, обогащается водой. С низа реактора отводится катализатор и непревращённая уксусная кислота – на нейтрализацию и утилизацию.

Азеотроп с верха реактора поступает в теплообменник 1, где он отдаёт своё тепло сырью и поступает в сепаратор 3. Там азеотроп разделяется на два слоя – водный и органический. Более тяжёлый нижний слой, состоящий в основном из воды с небольшим количеством спирта и эфира, возвращается из сепаратора 3 на верхние тарелки эфиризатора 2. Более лёгкий верхний слой, состоящий в основном из эфира с небольшим количеством спирта и воды, из сепаратора 3 дополнительно охлаждается в водяном холодильнике 4 и поступает частично на орошение эфиризатора 2, а остальное количество – на отделение в ректификационные колонны 5 и 9.

С куба колонны 5 отводится не превращённый спирт с небольшим количеством воды на нижние тарелки реактора 2 для более полной конверсии уксусной кислоты. Дистиллят колонны 5 – азеотроп такого же состава, что и из реактора – охлаждается и конденсируется в холодильнике 6 и поступает частично на орошение колонны 5, а остальное количество – в смеситель 7. В смесителе азеотроп дополнительно смешивается с примерно равным количеством воды (вода способствует расслоению конденсата) и затем разделяется на два слоя в сепараторе 8. Более тяжёлый нижний слой – водный раствор спирта и эфира – возвращается в середину колонны 5. Более лёгкий верхний слой – эфир с небольшим содержанием спирта и воды – из сепаратора 8 подвергается дополнительной ректификации в колонне 9. С низа колонны 9 отводят целевой продукт – этилацетат, с верха колонны – азеотроп, который после охлаждения и конденсации в холодильнике 10 частично возвращается на орошение колонны 9, а остальное количество поступает в смеситель 7. Подвод

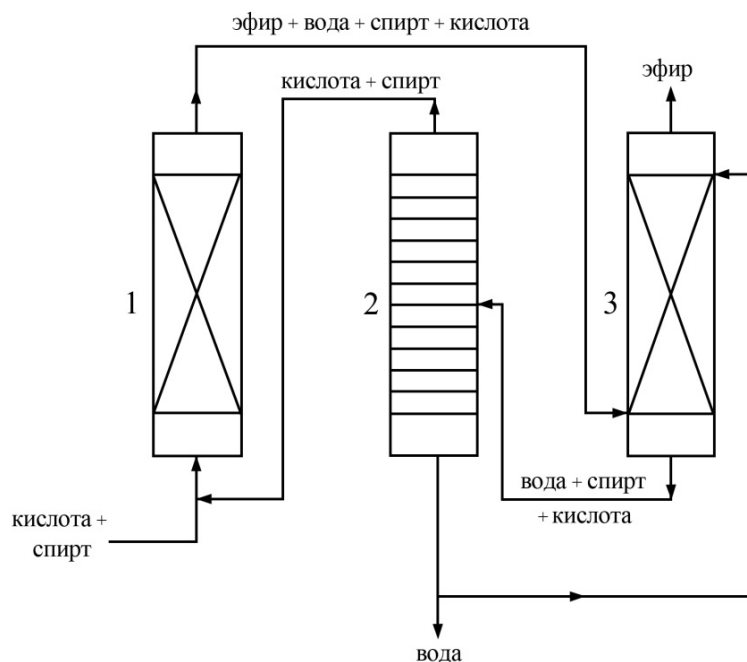
тепла в низ колонн 5 и 9 осуществляется через подогреватели 11 и 12.

Недостатком технологии с протонными кислотами является необходимость обязательной нейтрализации и промывки эфира, который в большинстве случаев остаётся в кубе. Это приводит к повышенному расходу реагентов, потере эфира и образованию сточных вод.

Технология этерификации с гетерогенным катализом лишена этих недостатков (рисунок 1.8). В качестве катализатора применяют сульфокатионит (сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом). Катализатор лишен недостатков, присущих минеральным кислотам, однако срок службы ограничен из-за растворимости в реагентах и продуктах реакции, а также из-за отщепления сульфогрупп выделяющейся в процессе водой, а также из-за термического расщепления катализатора. Температура процесса 150–160°C.

Процесс ведут в колонном адиабатическом реакторе 1 со сплошным слоем катализатора. Ввиду отсутствия тепловых эффектов, отвод тепла не нужен. Реакция идёт в жидкой фазе, для повышения степени конверсии используют избыток спирта. Спирт с кислотой проходят слой катализатора снизу вверх, продукты реакции поступают в экстракционную колонну 3, где водой извлекают непревращённые спирт и кислоту. В отпарной колонне 2 от воды отгоняют непревращённые вещества и возвращают их в реактор. Вода, подаваемая на экстракцию, тоже рециркулирует. Эфир-сырец отводится с верха экстракционной колонны 3 и направляют на ректификацию.

1.8 Реакционный узел процесса этерификации с гетерогенным катализатором



### Продукты процессов этерификации

Все эфиры бесцветны и мало растворимы в воде. Их недостатки – горючесть и взрывоопасность.

1) Растворители (эфиры дешевых и доступных кислот и спиртов): эфиры уксусной кислоты с этиловым, бутиловым, амиловым спиртами, этиленгликолем, глицерином. Также диэфиры угольной кислоты.

2) Пластификаторы и синтетические смазочные масла: эфиры двухосновных кислот (фталевой, адипиновой, себациновой) с одноатомными спиртами C<sub>4</sub>–C<sub>8</sub>. А также эфиры ди- три- и полиэтиленгликолей с высшими одноосновными кислотами.

3) Мономеры: эфиры ненасыщенных кислот со спиртами. Метилметакрилат (оргстекло), диметилэфир терефталевой кислоты (для получения лавсана или терилена), эфир аллилового спирта – диаллилфталат.

4) Гербициды: диэфиры угольной кислоты.

5) Инсектициды: эфиры кислот фосфора.

6) Экстрагенты: эфиры кислот фосфора.

## Процессы гидратации

### Гидратация олефинов

#### Прямая гидратация олефинов. Химия и теоретические основы процесса

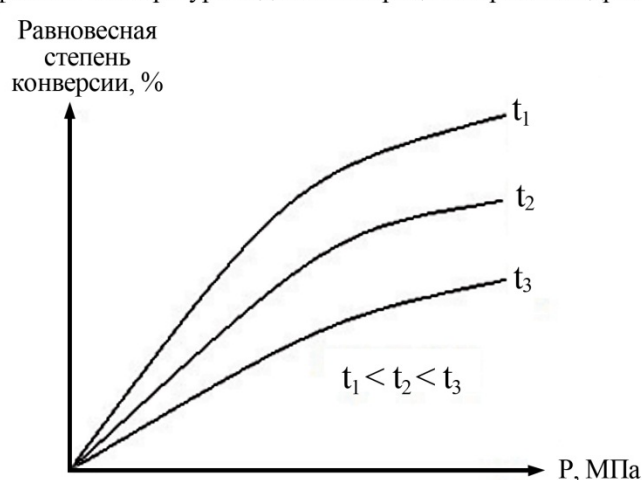
Процессы гидратации – это присоединение воды по ненасыщенным связям. С олефинами реакция идёт по правилу Марковникова с образованием спиртов.

Реакция обратима, протекает с выделением тепла и уменьшением числа молей. При низких температурах равновесие реакции смещается в сторону образования спиртов. Но при низкой температуре скорость реакции тоже низкая. При высоких температурах скорость реакции высокая, но степень конверсии низкая (равновесие смещается влево).

С другой стороны, равновесие реакции можно смещать вправо увеличением давления. При этом повышается степень конверсии олефина. На рисунке представлена зависимость равновесной степени конверсии олефина от температуры и давления процесса прямой гидратации олефинов.

Из рисунка 2.1 следует, что чем ниже температура и выше давление, тем выше равновесная степень конверсии.

2.1 График зависимости равновесной степени конверсии олефина от температуры и давления процесса прямой гидратации



Для повышения скорости реакции на практике температуру процесса повышают с одновременным повышением давления. Процесс относится к кислотно-каталитическим реакциям. В качестве катализатора применяются сильные протонные кислоты: фосфорная кислота  $H_3PO_4$  на носителе (силикагеле или алюмосиликаты), поливольфрамовая кислота  $H_nW_mO_x$ , сульфокатиониты.

Роль катализатора при гидратации состоит в протонировании олефина с промежуточным образованием  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексов. Реакции, протекающие через образование карбокатиона, имеют общую закономерность: чем стабильнее карбокатион, тем легче и быстрее протекает данная реакция. Карбокатион будет тем стабильнее, чем длиннее и разветвлённее молекула исходного соединения (в данном процессе – олефина). Поэтому реакционная способность олефинов при прямой гидратации находится в ряду:



Побочные реакции.

- 1) Образование простого эфира.
- 2) Полимеризация олефина (при высоких температурах).
- 3) Дегидрирование спирта (только с катализатором оксидного типа; с кислотными катализаторами маловероятно).

Для подавления побочных реакций:

- 1) Поддерживают избыток воды к олефину и к спирту;
- 2) Уменьшают температуру процесса, так как олигомеризация имеет более высокую энергию активации в сравнении с гидратацией;
- 3) Отгоняют спирт из реакционной массы, не доводя процесс до равновесного состояния.

#### Технология прямой гидратации олефинов

Это непосредственное взаимодействие олефина с водой при действии катализатора. Процесс

осуществляют как в газовой, так и в жидкой фазе. В промышленном масштабе в основном используется газофазный способ. В газовой фазе обычно применяют в качестве катализатора фосфорную кислоту на твёрдом носителе. Условия процесса в газовой фазе зависят от реакционной способности олефина – чем длиннее и разветвлённое его молекула, тем в более мягких условиях можно проводить синтез. Температура противоположным образом влияет на равновесие и скорость; кроме того, её повышение ведёт к усиленной полимеризации и уносу фосфорной кислоты с носителя.

Гидратация этилена представляет собой гетерогенно-каталитическую обратимую экзотермическую реакцию.

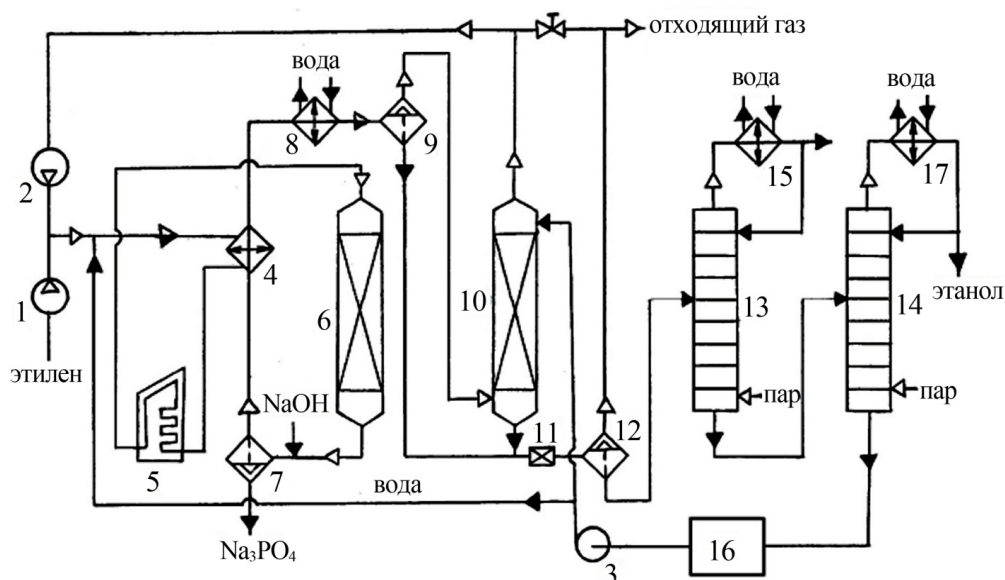
Условия процесса при гидратации этилена:

- $t = 280\text{--}330^\circ\text{C}$ ;
- $P = 7\text{--}8\text{ МПа}$ ;
- Соотношение этилен :  $\text{H}_2\text{O} \sim 1,5 : 1$ ;
- Равновесная степень конверсии этилена 8–10%;
- Фактическая степень конверсии этилена  $\sim 4\%$  с рециркуляцией непревращённого олефина;

Исходный олефин должен быть максимально чистым, без примесей, так как они постепенно накапливаются в рециркуляте и неблагоприятно сказываются на равновесии и скорости реакции.

Технологическая схема производства этанола прямой гидратацией этилена приведена на рисунке 2.2.

2.2 Технологическая схема производства этанола



Реакцию гидратации проводят в аппарате непрерывного действия 6. Свежий этилен компрессором 1 и рециркулирующий этилен компрессором 2 сжимают до 8 МПа, смешивают с водой, подаваемой насосом 3. Полученную газовую смесь нагревают сначала в теплообменнике 4, затем в трубчатой печи 5 до  $280\text{--}330^\circ\text{C}$  и подают в реактор 6. Соотношение этилена к водяному пару поддерживают в пределах 1,5:1.

Реактор 6 представляет собой полу стальную колонну диаметром 1,5 м, высотой 10–15 м. Во избежание коррозии внутреннюю поверхность выкладывают листами меди. Катализатор – фосфорная кислота на носителе. Его готовят пропиткой силикагеля 60%-ной фосфорной кислотой с последующей сушкой при  $100^\circ\text{C}$ . Кислота постепенно уносится с поверхности силикагеля и катализатор через 400–500 часов теряет активность, поэтому его постоянно подпитывают свежей кислотой. Катализатор насыпают в реактор высоким слоем на опорный перфорированный конус. Пары этилена и воды проходят слой катализатора сверху вниз. Из-за невысокой степени конверсии (около 4%) тепловой эффект незначительный и отвод тепла не нужен. Продукты реакции выходят с низа реактора, они содержат пары фосфорной кислоты, поэтому их нейтрализуют впрыскиванием раствора гидроксида натрия.

Образующиеся фосфаты натрия отделяются в сепараторе 7. Далее горячие реакционные газы отдают своё тепло в теплообменнике 4, дополнительно охлаждаются в водяном холодильнике 8 и разделяются на жидкую и газовую фазы в сепараторе 9. Не сконденсировавшиеся пары спирта из сепаратора 9 поступают в нижнюю часть абсорбера 10, орошаемого водой от насоса 3. Оставшийся газ, содержащий не превращённый этилен, поступает на рециркуляцию с помощью компрессора 2. Часть его сбрасывают в линию топливного газа, чтобы избежать чрезмерного накопления инертных примесей.

Конденсат из сепаратора 9 и с низа абсорбера 10 проходит дроссель 11, где сбрасывается давление, и поступает в сепаратор 12, в котором отделяются остатки газа. Конденсат из сепаратора 12, представляющий собой 15%-ный водный раствор этанола с примесями, подвергается очистке в ректификационных колоннах 13 и 14. Сначала в колонне 13 отгоняют более летучие побочные продукты – ацетальдегид и диэтиловый эфир, которые конденсируются в холодильнике 15, частично возвращаются в колонну 13 на орошение, а остальное количество отводится с установки. Остаток колонны 13 – водный раствор этанола – поступает в колонну 14, где от спирта отделяют воду. Вода с низа колонны 14 поступает на ионообменную очистку в блок 16 и возвращается в процесс. Целевой продукт – этанол – отбирается с верха колонны 14 в виде 95% этилового спирта. Этанол конденсируется в водяном холодильнике 17 и частично возвращается в колонну 14 на орошение.

Условия процесса прямой гидратации пропилена в газовой фазе на таком же катализаторе:

- 1)  $t = 200^{\circ}\text{C}$ ;
- 2)  $P = 2\text{--}3$  МПа;
- 3) Избыток водяного пара;
- 4) Степень конверсии пропилена 10–12%.

Более мягкие условия синтеза связаны с более высокой реакционной способностью пропилена.

В жидкой фазе осуществляют прямую гидратацию пропилена, н-бутилена, изобутилена. Условия процесса для пропилена:

- 1) Катализатор сульфокатионит (сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом);
- 2)  $t = 130\text{--}150^{\circ}\text{C}$ ;
- 3)  $P = 6\text{--}10$  МПа;
- 4)  $\text{H}_2\text{O} : \text{пропилен} = (12,5\text{--}15) : 1$ ;
- 5) Степень конверсии пропилена 75–80%.

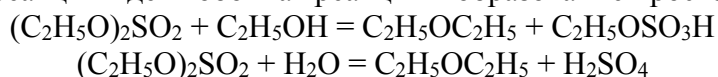
#### Сернокислотная гидратация олефинов

Этот первый процесс синтеза спиртов и был реализован на практике до прямой гидратации олефинов. Осуществляется в две стадии:

- 1) Абсорбция олефина серной кислотой (96–98%) при  $70\text{--}90^{\circ}\text{C}$  с образованием эфиров серной кислоты. Реакция идёт в два этапа, на первом этапе происходит растворение алкена в серной кислоте и образуется моноалкилсульфат, на втором моноалкилсульфат далее взаимодействует с алкеном и образуется диалкилсульфат.

- 2) Гидролиз моно- и диалкилсульфатов водой.

Кроме основной реакции идет побочная реакция – образование простого эфира:



Для подавления побочных реакций необходимо при проведении операции гидролиза отводить образующийся спирт.

Условия процесса на первой стадии зависят от реакционной способности олефина. Для этилена:

- 1)  $t = 70^{\circ}\text{C}$ ;
- 2)  $P = 2$  МПа;
- 3) Концентрация кислоты 98%.

Для пропилена:

- 1)  $t = 0^{\circ}\text{C}$ ;



2)  $P = 0,2$  МПа;

3) Концентрация кислоты 60%.

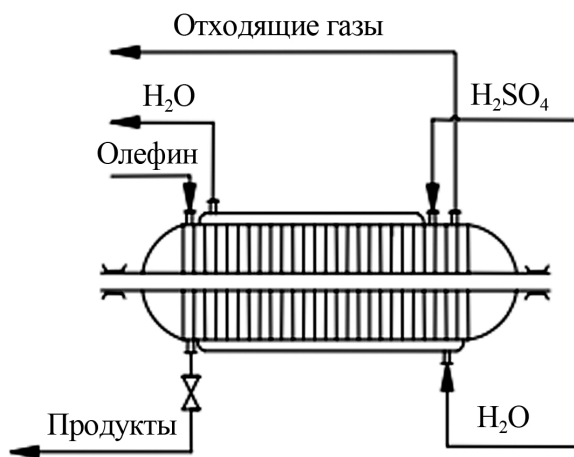
Соотношение серной кислоты и олефина = 1 моль : 1,2–1,3 моль.

Для абсорбции этилена и пропилена серной кислотой применяют реакторы двух типов. Так как процесс происходит в двухфазной системе газ (олефин) – жидкость (кислота), необходимо обеспечить хороший контакт этих фаз. Первый вариант реактора – горизонтальный абсорбер с мешалкой, на валу которой имеются диски (рисунок 2.3).

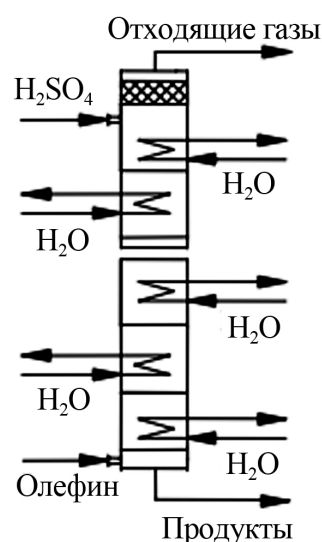
Внутреннее пространство абсорбера примерно на треть заполнено серной кислотой, которая при вращении дисков образует туман, что повышает поверхность контакта фаз. Тепло реакции снимается водой, циркулирующей в рубашке. Реактор работает периодически, применение каскада из нескольких абсорберов позволяет осуществлять процесс непрерывно.

Второй вариант реактора – колонный тарельчатый абсорбер (рисунок 2.4) непрерывного действия. Аппарат имеет 20–25 колпачковых тарелок с высоким уровнем жидкости на них. На каждой тарелке в слое жидкости помещён трубчатый холодильник (змеевик) с циркулирующей холодной водой для отвода тепла. Серная кислота подаётся на верхнюю тарелку. Олефин поступает снизу, противотоком к жидкости, барботируя через слой жидкости на каждой тарелке, и выходит из колонны сверху, разбавленный примесями.

2.3 Горизонтальный абсорбер с дисковой мешалкой для сернокислотной гидратации



2.4 Колонный тарельчатый абсорбер непрерывного действия для сернокислотной гидратации



Реакционная масса после первой стадии поступает на стадию гидролиза сульфатов. Ее разбавляют водой и нагревают острым паром, в токе которого отгоняют спирт (целевой продукт) и побочные продукты (простой эфир и полимеры). Их разделяют отстаиванием и ректификацией. Получают спирт с содержанием 90%. Оставшаяся после гидролиза серная кислота имеет концентрацию 40–50% и загрязнена органическими соединениями (до 25 тонн кислоты на тонну этанола). Её приходится концентрировать, чтобы вернуть на абсорбцию. В наличии этой отработанной кислоты состоит главный недостаток сернокислотной гидратации.

Прямая гидратация олефинов по сравнению с сернокислотной гидратацией имеет следующие преимущества:

- одностадийность процесса;
- не применяется серная кислота, поэтому материал оборудования более дешёвый, меньше коррозия оборудования, не надо утилизировать отработанную кислоту;
- выход спирта 95% против 90% у сернокислотной гидратации.

Недостатки прямой гидратации:

- необходимость регулярной замены катализатора;
- олефин должен быть хорошо очищен от примесей.

Преимущества сернокислотной гидратации:

- отсутствие катализатора и его периодической замены;
- можно использовать неочищенные фракции олефина.

#### Продукты гидратации олефинов

- 1) Этанол – сырьё для получения сложных эфиров, ацетальдегида, уксусной кислоты, диэтилового эфира; растворитель, компонент автобензина, антифриз, антисептик, консервант.
- 2) Изопропиловый спирт – сырьё для получения сложных эфиров, ацетона; растворитель.
- 3) Втор- и трет-бутиловый спирт – сырьё для получения сложных эфиров, метилэтилкетона; растворитель.
- 4) Побочные продукты гидратации олефинов – простые эфиры этилового, изопропилового, втор-бутилового, трет-бутилового спиртов применяются в качестве растворителей.

#### Гидратация ацетилена

Это известная реакция М.Г. Кучерова. Долгое время это был единственный метод синтеза ацетальдегида. В настоящее время его заменяет синтез из более дешёвого этилена. Ацетальдегид применяют для производства уксусной кислоты, уксусного ангидрида, н-бутанола и других продуктов.

Реакция Кучерова идёт с выделением тепла, при низких температурах необратима. Процесс можно осуществлять двумя способами:

- 1) В жидкой фазе с ртутным катализатором;
- 2) В газовой фазе с нертутным катализатором.

#### Гидратация ацетилена в жидкой фазе

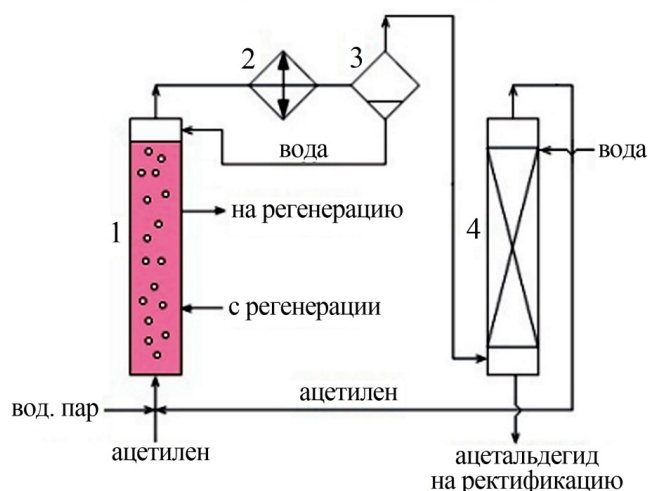
Ртутный катализатор, предложенный Кучеровым, – это сульфат ртути  $\text{HgSO}_4$  в 10–20%-ном водном растворе серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Реакция практически необратима. Механизм реакции включает образование комплекса ацетилена с ртутью. С повышением концентрации кислоты и температуры повышается скорость реакции, но одновременно увеличивается доля побочных реакций:

- 1) Альдольная конденсация с образованием кротонового альдегида и смол;
- 2) Восстановление ацетальдегидом солей ртути до неактивной одновалентной формы:

Побочные реакции снижают за счёт уменьшения концентрации ацетальдегида в реакционной массе. Для этого подают в 2,0–2,5-кратном избытке ацетилен, в токе которого отдувают образующийся ацетальдегид. Кроме этого, для предотвращения восстановления ртути, в реакционную массу добавляют соль трёхвалентного железа, которая окисляет одновалентную ртуть до активной двухвалентной формы. Тем не менее, реакционный раствор периодически направляют на регенерацию, состоящую в окислении ртути азотной кислотой. Но ртуть все же теряется в виде шлама вместе с продуктами осмоления. Ее расход составляет 1–1,5 кг на 1 т ацетальдегида.

Схема реакционного узла представлена на рисунке 2.5.

2.5 Реакционный узел для гидратации ацетилена с ртутным катализатором



Реактор 1 представляет собой пустотелый колонный аппарат, заполненный на 80% катализаторной жидкостью. Ацетилен барботирует через жидкость, вступает в реакцию. Степень конвер-

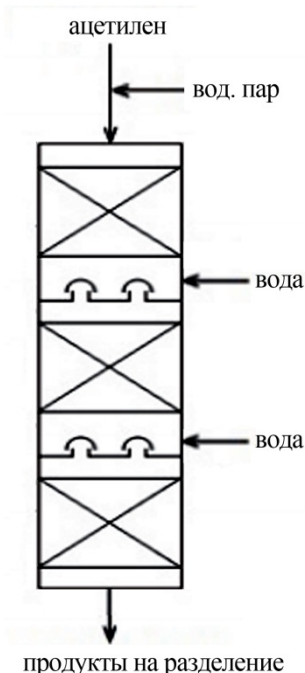
сии ацетилена ~ 50%. Избыточный ацетилен выдувает ацетальдегид. Реактор не имеет поверхностей теплообмена. Тепло реакции отводится за счёт испарения воды, которая конденсируется в холодильнике и возвращается в реактор. Температура жидкости в реакторе ~ 90°C.

С верха реактора отводятся пары воды, ацетальдегида и ацетилена, они охлаждаются и конденсируются в холодильнике 2 и в сепараторе 3 вода отделяется и возвращается в реактор.

Из газов, отходящих из сепаратора 3, абсорбируют водой в абсорбере 4 ацетальдегид и водный раствор ацетальдегида направляют на ректификацию. Непрореагировавший ацетилен с верха абсорбера 4 возвращают в реактор 1. Часть катализаторного раствора из реактора 1 непрерывно отводят на регенерацию и заменяют регенерированным раствором. Выход ацетальдегида составляет до 95% по ацетилену. Основным недостатком этого процесса является высокая токсичность катализатора и высокая стоимость ртутных солей.

### Гидратация ацетилена в газовой фазе

2.6 Реакционный узел для гидратации ацетилена с гетерогенным катализатором



В качестве нертутных катализаторов можно использовать фосфорную кислоту  $H_3PO_4$ , фосфат магния  $Mg_3(PO_4)_2$ , фосфат цинка  $Zn_3(PO_4)_2$  и фосфат кадмия  $Cd_3(PO_4)_2$ . Они менее активны по сравнению с ртутными солями и работают при высоких температурах как гетерогенные катализаторы. Практическое применение нашёл катализатор состава  $CdHPO_4 \cdot Ca_3(PO_4)_2$ . Он активен при температуре 350–400°C. При газофазной гидратации ацетилена невозможно удалять ацетальдегид по мере его образования, поэтому побочная реакция кротоновой конденсации становится особенно опасной. Она имеет более высокую энергию активации, чем гидратация, поэтому при проведении процесса необходимо не допускать перегревов реакционной массы. Кроме этого, берут большой избыток водяного пара по отношению к ацетилену: (7–10) : 1, поддерживают степень конверсии ацетилена 40–50%. Реактор представляет собой колонный аппарат с несколькими сплошными слоями катализатора (рисунок 2.6).

Предварительно нагретую смесь водяного пара и ацетилена вводят в реактор сверху вниз. Тепло реакции снимается за счёт испарения холодной воды, которая впрыскивается в пространство между слоями катализатора. Чтобы капли воды не попали на слой катализатора, слои разделены колпачковыми тарелками.

Разделение катализатора на несколько слоёв с промежуточным охлаждением реакционных газов позволяет поддерживать температурный режим процесса на оптимальном уровне без перегрева. Недостатки процесса в газовой фазе: более низкий выход ацетальдегида – 89%, небольшой срок службы катализатора – до регенерации 100 часов, общий срок 2500 часов.

## **Процессы дегидратации**

### Химия и теоретические основы процесса

Процессы дегидратации – это процессы отщепления воды от гидроксисодержащих соединений. Различают дегидратацию внутримолекулярную и межмолекулярную.

При внутримолекулярной дегидратации молекула воды отщепляется от одной молекулы исходного гидроксисодержащего соединения. Внутримолекулярная дегидратация идёт с поглощением тепла и с увеличением реакционного объёма. Поэтому повышение температуры и снижение давления способствует смещению равновесия вправо.

При межмолекулярной дегидратации молекула воды отщепляется от двух исходных молекул. Межмолекулярная дегидратация идёт с небольшим выделением тепла и без изменения реакционного объёма. Поэтому с понижением температуры равновесие реакции смещается вправо. Изменение давления не влияет на равновесие этой реакции.

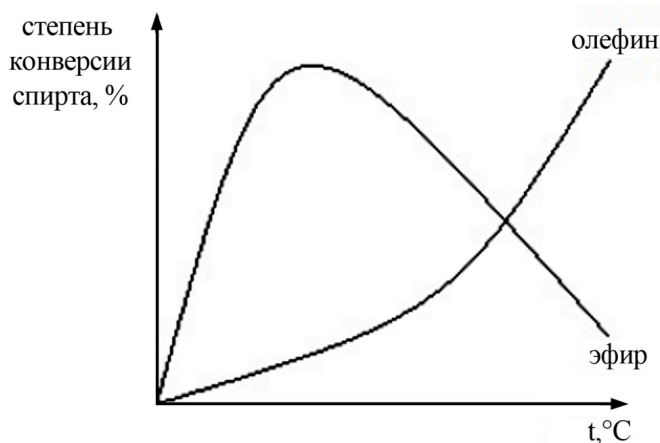
Таким образом, дегидратация может одновременно протекать по двум направлениям. Из

представленного рисунка 3.1 следует, что с повышением температуры выход олефина непрерывно растёт, т.е. увеличивается доля эндотермической внутримолекулярной дегидратации спирта. Выход эфира сначала повышается за счёт увеличения скорости реакции, а затем снижается из-за увеличения доли экзотермической реакции межмолекулярной дегидратации.

Поэтому внутримолекулярную дегидратацию спирта с образованием олефина лучше проводить при повышенной температуре и низком парциальном давлении спирта (или низкой концентрации спирта). Для этого можно просто разбавить спирт водой.

Межмолекулярную дегидратацию спирта с образованием эфира лучше проводить при низкой температуре и высоком парциальном давлении (высокой концентрации) спирта, например, под некоторым давлением. Процесс лучше вести при неполной конверсии спирта в реакторе.

3.1 График зависимости выхода продуктов дегидратации спирта от температуры процесса



Катализаторы процесса дегидратации кислотного типа:

- 1) Фосфорная кислота  $H_3PO_4$ ;
- 2) Серная кислота  $H_2SO_4$ ;
- 3) Оксид алюминия  $Al_2O_3$ ;
- 4) Кислые и средние фосфаты металлов  $Mg_3(PO_4)_2$ ,  $Zn_3(PO_4)_2$ ,  $Cd_3(PO_4)_2$ ,  $CdHPO_4$ ;
- 5) Сульфокатиониты.

Обе реакции протекают через образование карбокатиона. Поэтому с удлинением и разветвлением молекулы сырья реакционная способность, например, спиртов к дегидратации будет увеличиваться:



Электроноакцепторные группы в  $\beta$ -положении (например, кето-группа или нитро-группа) повышают кислотность атомов водорода, находящихся при соседнем с OH-группой углеродном атоме. Это приводит к такому повышению реакционной способности такого соединения, что реакция идёт без катализатора и необратимо. Так, например, получают нитроэтилен (из  $\beta$ -нитроспирта). Другой пример – получение винилметилкетона (из  $\beta$ -кетоспирта).

Побочная реакция при дегидратации – дегидрирование спирта с образованием альдегида или кетона (реакция возможна при использовании оксидных катализаторов, например,  $Al_2O_3$ . Протонные кислоты эту реакцию не катализируют).

Приведём другие примеры применения на практике внутримолекулярной дегидратации. Получение стирола (ценный мономер) из метилфенилкарбинола, получение изобутена (мономер) из трет-бутилового спирта, получение изопрена (мономер) из изопентандиола, синтез диоксана из диэтиленгликоля, синтез морфолина из диэтанолamina, синтез тетрагидрофурана из 1,4-бутандиола. Диоксан, морфолин и тетрагидрофуран являются ценными растворителями.

Межмолекулярной дегидратацией на практике получают диэтиловый эфир (из этанола), диизопропиловый эфир (из изопропанола), а также дихлордиэтиловый эфир (хлорекс) из этиленхлоргидрина. Хлорекс является ценным растворителем, экстрагентом, а также сырьём для получения полисульфидных полимеров.

Метод используют для получения, главным образом, симметричных эфиров, имеющих одинаковые алкильные группы, так как при дегидратации смеси двух спиртов выход смешанного эфира невелик.

Особое положение занимает дегидратация уксусной кислоты. При внутримолекулярной дегидратации образуется кетен (используют для получения уксусного ангидрида и капролактама). При межмолекулярной дегидратации образуется уксусный ангидрид. Обе реакции идут с поглощением тепла и смещаются вправо при температуре 500–600°C (получение уксусного ангидрида) и 700°C (получении кетена). На получение кетена благоприятно сказывается низкое давление. Обе реакции протекают или с гетерогенными катализаторами кислотного типа (фосфаты и бораты металлов) или с парами фосфорной кислоты.

Процессы дегидратации можно осуществлять в жидкой и газовой фазе.

#### Технология дегидратации в жидкой фазе

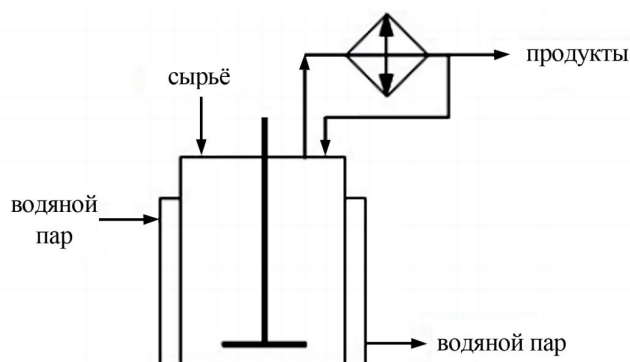
В жидкой фазе процесс проводят в случае нестабильности сырья или продуктов при повышенных температурах. Так получают хлорекс, диоксан, морфолин. Также дегидратируют некоторые нитроспирты, гидроксильдегиды, гидроксикетоны. Катализаторы жидкофазного процесса:

- 1)  $H_2SO_4$  (до 70%);
- 2)  $H_3PO_4$ ;
- 3)  $CaHPO_4$ ,  $MgHPO_4$ ;
- 4) Сульфокатиониты.

Температура процесса в зависимости от сырья может быть в пределах 100–200°C, давление атмосферное.

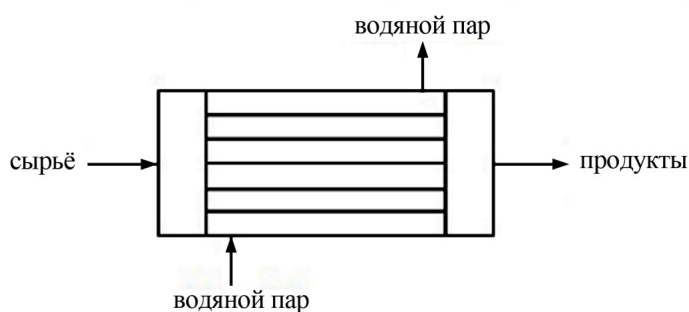
Жидкофазную дегидратацию чаще всего осуществляют непрерывно двумя основными способами. Для обратимых процессов дегидратацию ведут непрерывно, отгоняя от катализаторного раствора более летучие компоненты – целевой продукт и воду. Применяют реакционный узел на рисунке 3.2. В реактор непрерывно подают сырьё. Реактор обогревают паром для непрерывного отгона от катализаторного раствора летучих продуктов. Над реактором находится обратный конденсатор для возврата конденсата с целью поддержания концентрации катализатора.

3.2 Реакционный узел для жидкофазного процесса дегидратации

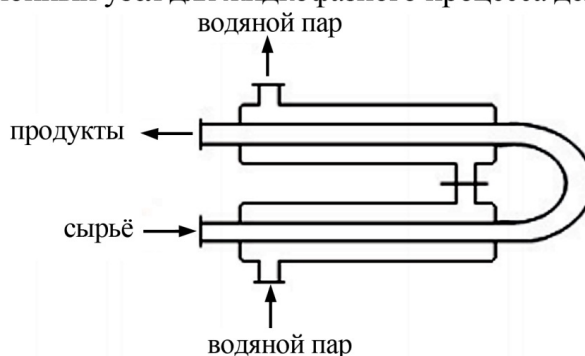


Если реакция необратима и идёт с высокой скоростью (получение нитроолефинов, ненасыщенных альдегидов и кетонов), применяют реактор в виде кожухотрубчатого теплообменника (рисунок 3.3) или в виде змеевикового теплообменника типа труба в трубе (рисунок 3.4). В этом случае просто пропускают подкисленное сырьё через реактор при нужной температуре.

3.3 Реакционный узел для жидкофазного процесса дегидратации



### 3.4 Реакционный узел для жидкофазного процесса дегидратации



#### Технология дегидратации в газовой фазе

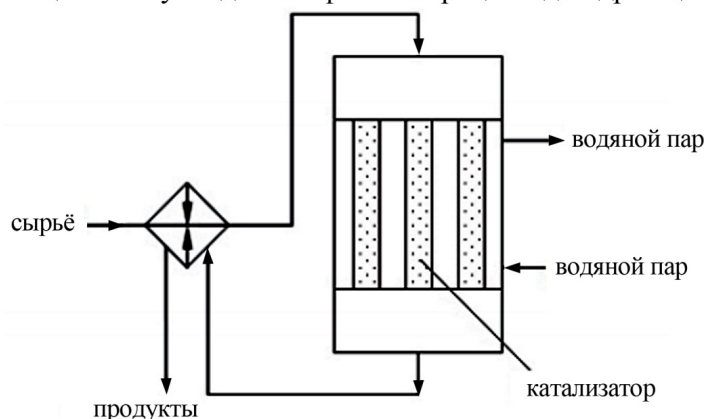
В газовой фазе получают стирол, изопрен, изобутен, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, уксусный ангидрид и др. Катализаторы газофазного процесса:

- 1)  $Al_2O_3$ ;
- 2)  $H_3PO_4$  на пористом носителе;
- 3)  $CaHPO_4$ ,  $MgHPO_4$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Mg_3(PO_4)_2$ .

Температура в зависимости от сырья может быть от 225 (диэтиловый эфир) до 720°C (кетен). Давление чаще всего атмосферное, но при получении диэтилового эфира оно составляет 0,5–1,0 МПа, при дегидратации уксусной кислоты в кетен 0,02–0,03 МПа.

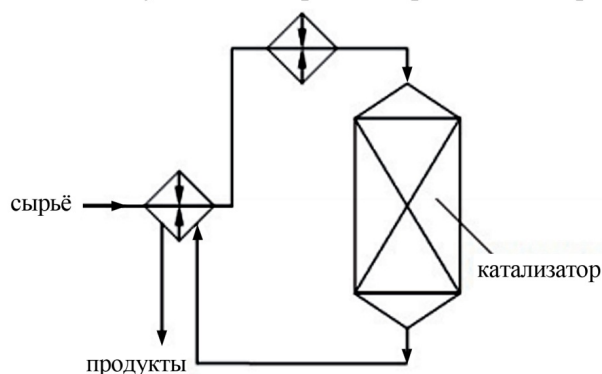
Для внутримолекулярной дегидратации с поглощением тепла реактор представляет собой кожухотрубчатый теплообменник, в трубах которого размещён гетерогенный катализатор (рисунок 3.5). В межтрубном пространстве циркулирует теплоноситель.

### 3.5 Реакционный узел для газофазного процесса дегидратации



Если реакция идёт с небольшим выделением тепла (образование простых эфиров), применяют менее металлоёмкий адиабатический реактор со сплошным слоем катализатора (рисунок 3.6). Отвод тепла в этом случае не нужен.

### 3.6 Реакционный узел для газофазного процесса дегидратации



В таком реакторе можно проводить также и реакции, идущие с поглощением тепла (получе-

ние олефинов). Для этого сырьё разбавляют перегретым водяным паром или применяют два последовательно соединённых реактора с промежуточным подогревом реакционных газов.

## Процессы гидролиза и дегидрохлорирования

### Химия и теоретические основы процессов

Хлорпроизводные углеводов часто используют как промежуточные продукты для дальнейшего превращения путем гидролиза и щелочного дегидрохлорирования. Объясняется это доступностью реакций хлорирования и высокой подвижностью атома хлора под действием гидролизующих агентов. В данных процессах из хлорпроизводных можно получать различные спирты, фенолы, олефины, хлоролефины и  $\alpha$ -окиси. Гидролиз – это процесс замещения или двойного обмена под действием воды или щёлочи. С водой гидролиз идёт обратимо и медленно. С водными растворами более сильных гидролизующих агентов, например, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> или Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, гидролиз идёт необратимо.

Продуктами гидролиза монохлорпроизводных являются спирты. Если в исходном соединении два атома хлора, сначала образуется хлоргидрин, затем гликоль. Из хлорбензола, например, гидролизом можно получить фенол.

Гидролиз хлорпроизводных протекает по механизму нуклеофильного замещения. В большинстве практически важных случаев протекает по бимолекулярному механизму. Лимитирующая стадия состоит в атаке гидролизующим агентом атома углерода, с которым связан хлор. Новая связь C–O образуется синхронно с разрывом прежней связи C–Cl. Поэтому, чем больше частичный положительный заряд на атоме углерода, связанного с хлором, тем легче происходит замещение этого хлора, т.е. гидролиз. Например, 1,1-дихлорпропан обладает большей реакционной способностью к гидролизу, чем 1-хлорпропан. У 1,1-дихлорпропана на атоме углерода, связанного с хлором более высокий положительный заряд из-за наличия двух электроакцепторных заместителей. Первичный хлорпарафин обладает большей реакционной способностью, чем вторичный. У вторичного хлорпарафина две метильные группы, являющихся донорами электронной плотности, поэтому на атоме углерода, связанного с хлором, положительный заряд будет меньше.

Одновременно с гидролизом могут протекать реакции дегидрохлорирования хлорпроизводных с образованием в зависимости от исходного соединения олефинов, хлоролефинов или  $\alpha$ -окисей.

Щелочное дегидрохлорирование протекает по механизму нуклеофильного отщепления. Лимитирующая стадия в данном случае – атака OH-иона атома водорода при  $\beta$ -углеродном атоме. Поэтому чем слабее этот водород связан с углеродом, тем легче идёт дегидрохлорирование. Этому способствует наличие электроакцепторных заместителей, которые и повышают кислотность атома водорода. Например, 1,2-дихлорпропан обладает большей реакционной способностью к дегидрохлорированию, чем 1-хлорпропан.

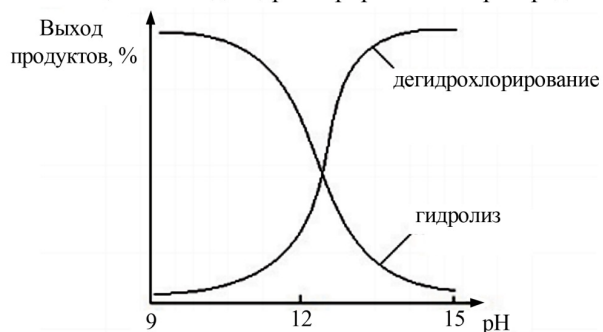
Реакция преимущественно пойдёт по варианту, где атом водорода обладает большей кислотностью, т.е. большим частичным положительным зарядом. Эта закономерность отражена в известном правиле Зайцева – водород отщепляется преимущественно от наименее гидрированного атома углерода.

Таким образом, процесс гидролиза и дегидрохлорирования хлорпроизводных может протекать одновременно. Но целевой реакцией, как правило, является только одна. Самым эффективным методом регулирования направления реакции является выбор гидролизующего агента. Зависимость селективности процесса от pH среды представлена на рис. 4.1.

Для того, чтобы реакция шла в основном по пути замещения (гидролиза), необходимо в качестве гидролизующего агента использовать слабое основание с высокой нуклеофильностью. Чаще используют водный раствор карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, буферный раствор карбоната натрия с бикарбонатом натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaHCO<sub>3</sub> или буферный раствор карбоната натрия с гидроксидом натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaOH.

Для направления процесса по пути отщепления (дегидрохлорирования) необходимо использовать сильное основание с небольшой нуклеофильностью, например, NaOH или Ca(OH)<sub>2</sub> в растворе спирта.

#### 4.1 Зависимость селективности процессов гидролиза и щелочного дегидрохлорирования от pH среды



Большинство хлорпроизводных в воде малорастворимы, поэтому процесс протекает в гетерофазной среде (органическая фаза и водная фаза). Реакция проходит в водно-щелочной фазе и для её ускорения необходимо интенсивное перемешивание и турбулизация. Для снятия диффузионного торможения при переходе хлорпроизводного из органической фазы в водную.

Для облегчения этого процесса предложены так называемые катализаторы межфазного переноса, представляющие собой соли или основания четырёхзамещённого аммония, в которых одна из алкильных групп имеет достаточно длинную углеродную цепь, чтобы обеспечить их растворимость не только в водной, но и в органической фазе. Катализатор легко проникает в органическую фазу и осуществляет в ней гидролиз. Полученная соль возвращается в водную фазу, где под действием щёлочи вновь получается основание. Далее цикл повторяется. Хлоргидрины хорошо растворяются в воде, поэтому катализаторы в этом случае не требуются.

Побочная реакция при гидролизе – образование простого эфира. Побочные реакции при дегидрохлорировании – более глубокое дегидрохлорирование, и гидролиз  $\alpha$ -окисей. Для их подавления необходимо непрерывно отгонять целевой продукт из реакционной массы, чему способствует обычно более низкая его температура кипения по сравнению с исходными реагентами.

#### Технология процесса дегидрохлорирования

Процесс проводят при помощи водных растворов сильных щелочей, чаще с более дешёвой  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , иногда  $\text{NaOH}$ . Давление обычно атмосферное, температура – около  $100^\circ\text{C}$  для кипения реакционной массы и отгонки продукта.

Щелочным дегидрохлорированием получают ценный мономер винилиденхлорид (1,1-дихлорэтилен). Винилиденхлорид сополимеризацией с винилхлоридом применяется для получения паро- и газонепроницаемых пищевых плёнок, латекса для пропитки тканей и бумаги. Сополимеризацией с акрилонитрилом применяется для получения синтетических волокон, лаков и красок. Другой ценный продукт дегидрохлорирования – хлоропрен – мономер для получения каучука.

Хлоропреновые каучуки применяются для резинотехнических изделий, отличающихся масло-, бензо-, озono-, теплостойкостью, негорючестью, стойкостью к щелочам и кислотам. Также применяется для производства клеев, изоляции проводов, кабелей.

Оксид пропилена применяется для производства неионогенных ПАВ, пропиленгликоля, пестицидов, пенополиуретанов, изопропаноламина и др.

Эпихлоргидрина (3-хлор-1,2-эпоксипропан) получают из дихлоргидрина глицерина. Эпихлоргидрин (500 тыс. т /год) применяется для производства глицерина, термостойких эпоксидных полимеров. Полимер эпихлоргидрина и его сополимер с оксидом этилена применяется для производства прокладок, шлангов и других деталей, отличающихся масло-, бензо-, нефте-, теплостойкостью. Технологическая схема производства эпихлоргидрина приведена на рисунке 4.2.

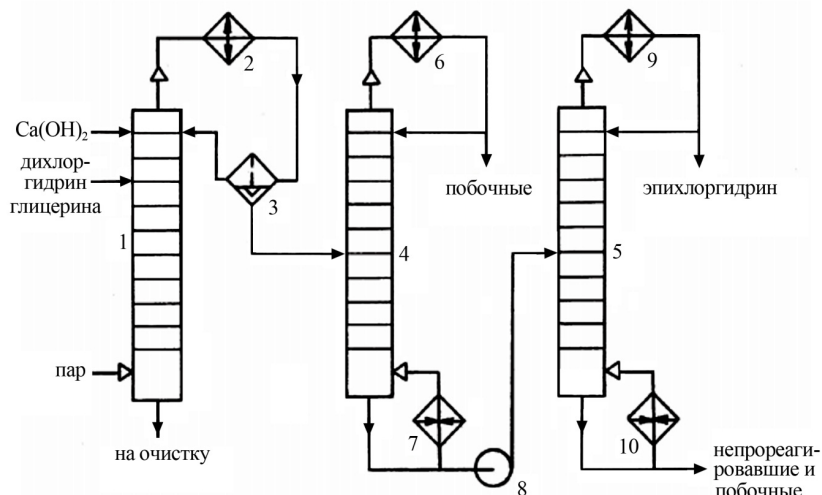
В качестве щёлочи используют более дешёвый раствор гидроксида кальция. Процесс ведут при атмосферном давлении и температуре около  $100^\circ\text{C}$ , для поддержки реакционной массы в состоянии кипения и отгонки целевого продукта.

Щелочное дегидрохлорирование обычно проводят в стальных непрерывно действующих реакционных аппаратах типа тарельчатых колонн. Горячие водные растворы дихлоргидрина глицерина и гидроксида кальция подают на верхние тарелки реактора 1. В низ реактора 1 для поддержания температуры и отгона продукта подают острый водяной пар. На тарелках реактора происходит



образование эпихлоргидрина и побочного глицерина. С низа реактора отводят водный раствор хлорида кальция, избыток щёлочи и глицерин на очистку. Газообразные продукты реакции вместе с водяным паром отводятся с верха реактора, охлаждаются и конденсируются в водяном холодильнике 2 и поступают в сепаратор 3. Конденсат в сепараторе разделяется на два слоя. Более лёгкий водный слой, содержащий около 6% эпихлоргидрина, возвращается на орошение в реактор 1. Более тяжёлый органический слой, содержащий 85–90% эпихлоргидрина с побочными и непрореагировавшими веществами, разделяют в ректификационных колоннах 4 и 5.

4.2 Технологическая схема производства эпихлоргидрина



В колонне 4 с верха отбирают воду, аллилхлорид и дихлорпропилен, которые конденсируются в холодильнике 6, конденсат частично возвращается в колонну 4 на орошение, остальное количество отводят с установки. Остаток колонны 4 насосом 8 подаётся в колонну 5.

С низа колонны 5 отбирают тяжёлые вещества – непрореагировавший дихлоргидрин и побочный трихлорпропан. Их затем разделяют, получают трихлорпропан в качестве товарного продукта (его перерабатывают в тетрахлорэтилен и четыреххлористый углерод) и возвращают дихлоргидрин в реактор. Целевой продукт – 98–99%-ный эпихлоргидрин – отбирается с верха колонны 5, конденсируется в холодильнике 9, частично идёт на орошение колонны 5, а основное количество уходит с установки на дополнительную ректификацию (до 99,5%). Подвод тепла в низ колонн 4 и 5 осуществляется через подогреватели 7 и 10.

#### Технология процесса щелочного гидролиза

Гидролиз хлорпроизводных с замещением атома хлора осуществляют 5–10%-ным водным раствором карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (получение спиртов) или  $\text{NaOH}$  (синтез фенолов). Температура процесса в зависимости от реакционной способности сырья может быть от 120 (гидролиз аллилхлорида) до 350°C (гидролиз хлорбензола). Реакционную массу надо поддерживать в жидком состоянии, поэтому давление может быть от 0,5 до 10 МПа. Время контакта – от нескольких минут до 20–30 мин.

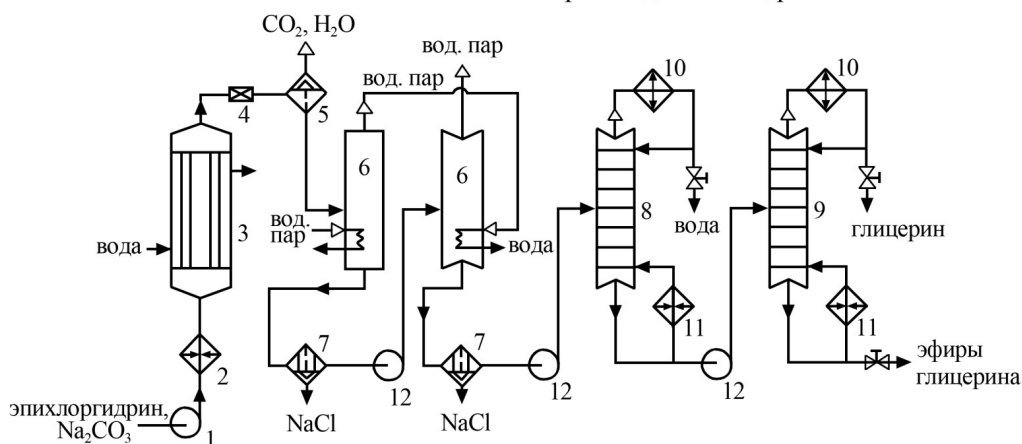
Для обеспечения более высокой интенсивности процесса и повышения степени конверсии хлорпроизводного берут в избытке 10–25% к стехиометрическому количеству.

Важное значение имеет увеличение поверхности контакта водной и органической фаз. При непрерывных процессах это достигается в насосе, на вход которого подают оба реагента. Для сохранения турбулентности потока необходима высокая линейная скорость реакционной массы. Для этого при небольшом времени реакции применяют реакторы типа змеевика или многоходового кожухотрубчатого теплообменника. При большом времени реакции процесс ведет периодически в автоклаве, перемешивая смесь мешалкой или барботируя через неё пар под давлением.

Щелочным гидролизом получают орто-, мета-, пара-нитрофенолы, применяемые для производства красителей. Пара-нитрофенол также используется как фунгицид при обработке кож. 2,4-Динитрофенол применяется как антисептик и для производства красителей, 2,5-дихлорфенол применяется для производства гербицидов, 2,4,5-трихлорфенол применяется для производства пестицидов. Пентахлорфенол используется как пестицид. Аллиловый спирт применяется для производства акролеина, глицерина, аллиловых эфиров.

Важное значение занимает синтез глицерина щелочным гидролизом из эпихлоргидрина. Глицерин широко применяется в косметике, медицине, для производства пороха, глифталевых полимеров, растворителя триацетата глицерина. Технологическая схема производства глицерина из эпихлоргидрина приведена на рисунке 4.3.

4.3 Технологическая схема производства глицерина



В качестве гидролизующего агента используют 5–6% раствор карбоната натрия, который берут в 10–25% избытке для интенсификации процесса и увеличения степени конверсии. Ввиду образования двух нерастворимых жидких фаз исходных веществ – органической и водной – необходима хорошая турбулизация потока для повышения поверхности контакта. Для этого во всасывающую линию насоса 1 подают оба потока, где происходит эмульгирование смеси.

Сжатая в насосе 1 смесь до 0,6–1,0 МПа через подогреватель 2 поступает в реактор 3, который представляет собой многоходовый кожухотрубчатый теплообменник. Благодаря высокой скорости потока в трубках реактора происходит сохранение смеси в эмульгированном состоянии. В межтрубном пространстве реактора проходит вода. Реакционная масса из реактора проходит дроссель 4, где сбрасывается давление до атмосферного, в сепараторе 5 от жидкой фазы отделяются водяные пары и диоксид углерода.

Водная смесь глицерина, его эфиров, хлорида натрия и карбоната натрия поступает в выпарные кубы 6 для отделения основной массы воды. Первый куб обогревается водяным паром, а второй, работающий под вакуумом, – парами воды из первого куба. После каждого куба реакционная масса проходит фильтры 7 для отделения хлорида натрия.

После кубов 80% глицерин подвергается ректификации под вакуумом в колоннах 8 и 9. В колонне 8 отгоняются остатки воды, а в колонне 9 – высококипящие эфиры глицерина, остающиеся в кубе. С верха колонны 9 отбирают 98–99% глицерин. Его далее обесцвечивают активированным углём. Дистилляты колонн 8 и 9 конденсируют в холодильниках 10. Подвод тепла в низ колонн 8 и 9 осуществляется кипятильниками 11.

### Процессы амидирования

К реакциям этерификации близки процессы амидирования, состоящие в образовании амидов кислот при действии аммиака или аминов на карбоновые кислоты. Эти реакции обратимы, но равновесие сильнее смещено вправо. Строение кислоты оказывает такое же влияние, что и при этерификации – разветвление и удлинение углеродной цепи кислоты повышает константу равновесия, но снижает скорость реакции.

Аммиак и амины являются более сильными нуклеофильными агентами, чем спирты, поэтому амидирование может протекать в отсутствие катализаторов путём нагревания при 200–300°C в жидкой фазе. Удаление воды при избытке аммиака или амина способствует достижению высокой степени конверсии. В отдельных случаях можно использовать катализатор кислотного типа, например,  $Al_2O_3$ .

Скорость реакции пропорциональна концентрации кислоты и амина и растёт с повышением температуры. Как и при этерификации, амидирование можно провести в очень мягких условиях действием хлорангидридов кислот. Сложные эфиры также реагируют с аммиаком и аминами по

обратимой реакции, равновесие которой сдвинуто вправо. Эта реакция протекает значительно быстрее, чем с карбоновыми кислотами. Она осуществляется без катализаторов при 50–100°C.

Амидированием в промышленности получают много продуктов. Например, диметилформамид, ценный растворитель. Из уксусной кислоты и диметиламина получают растворитель диметилацетамид. Стеариновая кислота с этаноламином даёт пенообразователь этаноламид стеариновой кислоты. Из цианурхлорида и этиламина получают гербицид симазин. Если вместо этиламина взять пропиламин, образуется тоже гербицид пропазин. К амидированию способны внутренние эфиры гидроксикарбоновых кислот (лактоны). Из  $\gamma$ -бутиролактона и аммиака получают  $\alpha$ -пирролидон.  $\alpha$ -Пирролидон применяется для получения ценного мономера N-винилпирролидона. Из  $\gamma$ -бутиролактона и метиламина получают растворитель и экстрагент N-метилпирролидон.

При проведении процесса амидирования может быть несколько вариантов процесса.

1) Если исходные вещества и продукт мало летучи, то процесс ведет при нагревании до 150–200°C и завершают реакцию отгонкой воды.

2) Если наиболее летучий компонент аммиак или амин, процесс ведут при 200–300°C с избытком аммиака или амина под давлением для поддержания реакционной массы в жидком состоянии.

Можно барботировать при атмосферном давлении аммиак, который одновременно выдувает образующуюся воду.

3) В редких случаях процесс ведут и в газовой фазе. Например, диметилацетамид получают, пропуская пары уксусной кислоты и диметиламина при ~ 250°C через реактор, заполненный оксидом алюминия.

#### Дегидратация амидов и гидратация нитрилов

Дегидратация амидов кислот приводит к образованию нитрилов. Реакция равновесная, идёт с большим поглощением тепла. При температуре 300–400°C равновесие смещается вправо. Для ускорения реакции требуются катализаторы кислотного типа (фосфорная кислота на носителе, оксид алюминия, алюмосиликаты, фосфаты металлов). Нитрилы можно получать и непосредственно из карбоновых кислот (без промежуточного выделения амидов) в присутствии дегидратирующих катализаторов. Но промышленное значение этот метод может иметь только в тех случаях, когда карбоновая кислота дешевле и доступнее, чем её нитрил. В промышленности реализован процесс получения адиподинитрила (динитрила адипиновой кислоты). Адиподинитрил является промежуточным продуктом при получении гексаметилендиамина, который применяется для производства полиамидов, полиуретанов.

Гидратация нитрилов в амиды кислот является экзотермической реакцией и при умеренных температурах необратима. Нитрилы доступнее карбоновых кислот, их получают из хлорпроизводных замещением хлора на цианогруппу. В промышленности из акрилонитрила получают акриламид. Акриламид применяется для получения различных сополимеров. Полиакриламид является ценным флокулянт, который применяется для разделения водных суспензий, при очистке сточных вод.

#### Гидролиз и этерификация нитрилов

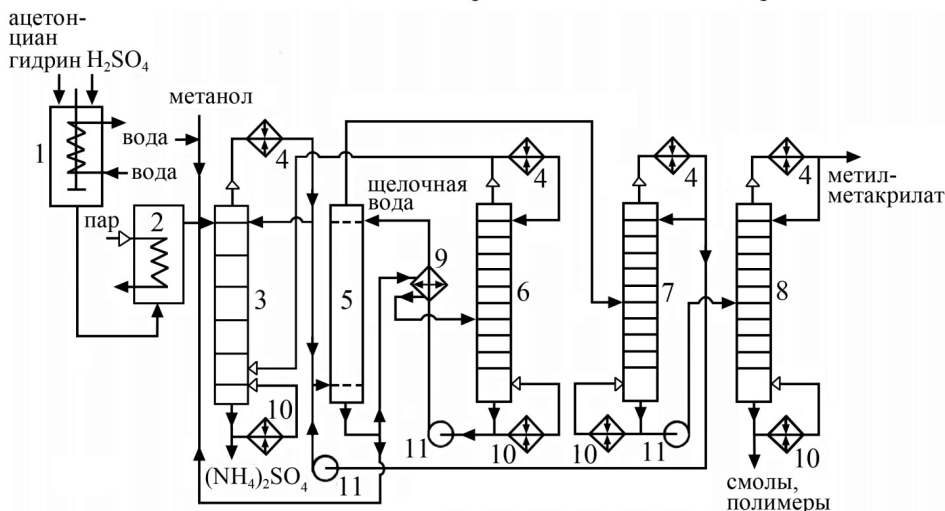
Гидролиз нитрилов является одним из распространённых методов синтеза карбоновых кислот, так как нитрилы доступнее. Гидролиз нитрилов протекает через промежуточное образование амидов и катализируется как кислотами, так и щелочами. Катализаторы связывают продукты реакции в соли, что обеспечивает необратимость гидролиза. Кислотный катализ предпочтительнее, так как позволяет получить карбоновую кислоту в свободном виде. Реакция сильно экзотермична, её проводят, постепенно приливая нитрил к нагретому раствору серной кислоты в охлаждаемом реакторе с мешалкой. Процесс осуществляют в водной среде при 50–80°C.

Так в промышленности получают малоновую, фенилуксусную кислоту и др. Если целевым продуктом является не кислота, а её сложный эфир, можно совместить гидролиз нитрила с этерификацией. В этом случае процесс ведут со смесью воды и спирта, причём серная кислота катализирует и гидролиз и этерификацию.

Рассмотрим технологию производства метилового эфира метакриловой кислоты (метилметакрилата). Вначале из ацетона и синильной кислоты синтезируют ацетонциангидрин (первая ста-

дия). Затем ацетонциангидрин обрабатывают 100%-ной серной кислотой, причём выделяющаяся вода немедленно присоединяется к нитрильной группе и образуется сульфат метакриламида. Далее проводят этерификацию амида водным метанолом, причём серная кислота связывает аммиак и одновременно является катализатором. Из метилметакрилата получают полиметилметакрилат – органическое стекло, или плексиглас. Технологическая схема производства метилметакрилата приведена на рисунке 5.1.

5.1 Технологическая схема производства метилметакрилата



Ацетонциангидрин и 100% серную кислоту (моногидрат) в мольном соотношении 1,0 : 1,5 непрерывно подают в смеситель 1, где образуется имид. Смеситель снабжён мешалкой и змеевиком с водой для снятия тепла реакции. Температура в смесителе 1 поддерживается в пределах 80–85°C. Далее реакционная масса перетекает через боковой перелив в реактор 2, обогреваемый паром. Там при температуре 130–135°C имид превращается в сульфат метакриламида.

Реакционная масса далее смешивается с водой и метанолом и направляется в реактор-эфиризатор 3 в виде тарельчатой колонны. С верха реактора 3 отводят метанол и азеотропную смесь метилметакрилата с водой. С низа реактора 3 отводят раствор сульфата аммония. Пары с верха реактора 3 охлаждаются и конденсируются в холодильнике 4, после чего часть конденсата возвращается в реактор 3 как орошение, остальное количество идёт на разделение в колонны 5, 6, 7 и 8.

Сначала в экстракторе 5 реакционную массу промывают щелочной водой от метанола и метакриловой кислоты. Полученный водный экстракт с низа колонны 5 частично поступает для разбавления сульфата метакриламида перед эфиризатором 3, а остальное количество направляется в отпарную колонну 6. С верха колонны 6 отгоняют метанол с метилметакрилатом и возвращают их в реактор 3. С низа отпарной колонны 6 отводится щелочная вода, которая после отдачи тепла в теплообменнике 9 возвращается в экстрактор 5.

Органический слой с верха экстрактора 5 поступает на разделение в ректификационную колонну 7, с верха которой отгоняют азеотропную смесь метилметакрилата с водой и направляют на экстракцию в колонну 5. Кубовая жидкость колонны 7 разделяется в колонне 8 на метилметакрилат в виде дистиллята, побочные смолы и полимеры в виде остатка – на сжигание. Для подавления побочных реакций полимеризации метилметакрилата на стадиях этерификации и разделения добавляют ингибитор гидрохинон.

#### Синтез изоцианатов

Изоцианаты  $RN=C=O$  приобрели важное практическое значение для производства полимерных материалов (полиуретаны) и пестицидов из класса эфиров карбаминовой кислоты (карбаматы). Синтезируют изоцианаты амидированием хлорангидрида угольной кислоты (фосгена). Процесс ведут в две стадии. Первая стадия состоит во взаимодействии фосгена с амином с образованием хлорангидрида алкилкарбаминовой кислоты и гидрохлорида амина. Здесь возможна побочная реакция образования карбамидов. Для её подавления амин добавляют при 0°C к раствору фос-

гена в толуоле или хлорбензоле. Количество фосгена на первой стадии берут около 50% от всего необходимого количества для синтеза изоцианата. На второй стадии реакцию массу нагревают до 150–200°C и пропускают через неё остальное количество фосгена с небольшим избытком.

При периодическом процессе проводят синтез в реакторе с мешалкой, барботёром для фосгена, рубашкой и змеевиками для охлаждения и нагревания, а также обратным конденсатором. После окончания реакции раствор продувают азотом для отделения остатков фосгена и хлорида водорода и далее подвергают ректификации.

При непрерывном жидкофазном проведении процесса используют два реактора (для каждой стадии). Процесс ведет под давлением, чтобы фосген находился в виде раствора. Есть вариант непрерывного проведения жидкофазного процесса в одну стадию в колонном аппарате при температуре около 200°C. Избыточный фосген извлекают из отходящего хлорида водорода растворителем и возвращают в реакцию.

Из изоцианатов наибольшее практическое значение имеют метатолуилндиизоцианат и дифенилметандиизоцианат. Дифенилметандиизоцианат является основой строительной монтажной пены для герметизации оконных, дверных проёмов и других конструкций. Диизоцианаты применяются для получения полиуретанов и полиэфируретанов. Полиуретаны – это продукты сополимеризации диизоцианатов с гликолями, например, с бутандиолом, этиленгликолем или пропиленгликолем. Полиэфируретаны синтезируются по такой же реакции, но вместо гликолей используют низкомолекулярные полиэфиры, содержащие на концах ОН-группы. Низкомолекулярные полиэфиры, в свою очередь, получаемые из адипиновой и других дикарбоновых кислот и избытком гликоля. Полиуретаны и полиэфируретаны применяют для получения синтетических волокон, каучуков, лаков, клеев. Из них делают пенопласты (поролон), для чего в процессе полимеризации добавляют немного воды, которая гидролизует часть изоцианатных групп с выделением диоксида углерода. Диоксид углерода вспенивает полимер, придавая ему пористую структуру. В промышленности производят также ряд моноизоцианатов (фенил-, хлорфенил-, метилизоцианаты), которые используют в синтезе карбаматов и замещённых карбамидов.

#### Синтез карбаматов (уретанов)

Карбаматы – это сложные эфиры алкил- или арилкарбаминовых кислот. Их получают двумя способами:

- 1) Взаимодействием изоцианатов со спиртами (этерификацией).
- 2) Амидированием эфиров хлоругольной кислоты.

Обе реакции сильно экзотермичны и необратимы. Первую проводят при 60–80°C, добавляя при перемешивании изоцианат в избыток спирта. Вторую реакцию проводят аналогично рассмотренному ранее синтезу сложных эфиров или амидов из хлорангидридов кислот. Выход уретанов по обоим методам более 95%. В промышленности так получают следующие карбаматы: изопропиловый эфир N-фенилкарбаминовой кислоты (ИФК), изопропиловый эфир 3-хлор-N-фенилкарбаминовой кислоты (хлорИФК). ИФК и хлор-ИФК являются ценными биоразлагающимися гербицидами. Очень эффективный инсектицид –  $\alpha$ -нафтиловый эфир метилкарбаминовой кислоты (севин).

Синтез меламина. Меламин – это амид циануровой кислоты. Стадии синтеза:

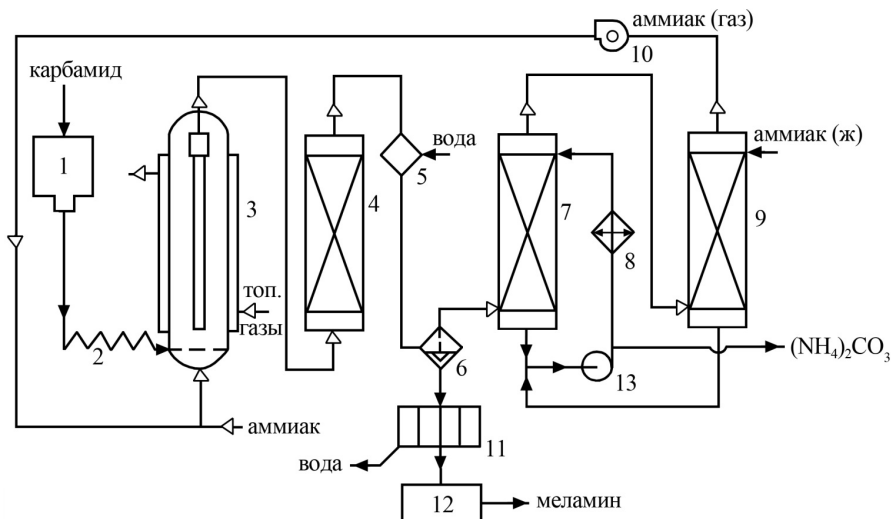
- 1) Дегидратация карбамида в цианамид.
- 2) Гидролиз цианамида под действием выделяющейся воды в циановую кислоту.
- 3) Тримеризация циановой кислоты в циануровую кислоту.
- 4) Амидирование циануровой кислоты аммиаком с получением меламина.

Меламин применяется для синтеза меламиноформальдегидных полимеров, отличающихся механической прочностью, термо-, тепло-, водо-, износо-, светостойкостью. Меламин также применяется для обработки бумаги и тканей для придания водостойкости и несминаемости.

Технологическая схема производства меламина приведена на рисунке 5.2.

Карбамид из бункера 1 подаётся транспортёром 2 в реактор 3, обогреваемый топочными газами для поддержания температуры 320–330°C. Реактор может быть выполнен в виде аппарата с псевдооживленным слоем катализатора. В реакторе 3 происходит образование циановой кислоты дегидратацией карбамида.

## 5.2 Технологическая схема производства меламина



В низ реактора 3 подаётся газообразный аммиак. Образующаяся смесь циановой кислоты вместе с аммиаком поступает во второй реактор 4, где происходит образование меламина. Вторая стадия экзотермична и осуществляется в адиабатическом реакторе. Температура за счёт тепла реакции поднимается до 460°C.

Смесь аммиака, диоксида углерода, меламина и воды охлаждается в смесителе 5 за счёт впрыска холодной воды. Далее в сепараторе 6 диоксид углерода, аммиак и пары воды отделяются от суспензии меламина в воде. Суспензия поступает на центрифугу 11, где отделяется основная масса воды. Влажный меламина направляется в блок 12 на сушку и измельчение.

Газы и пары из сепаратора 6 поступают в скруббер 7, орошаемый холодным водным раствором аммиака. Вода при этом конденсируется, диоксид углерода с аммиаком образует водный раствор карбоната аммония, который отводится с низа колонны 7 на производство карбамид. Аммиак, не поглотившийся в скруббере 7, освобождается от остатков паров воды в насадочной колонне 9, орошаемой жидким аммиаком. Аммиачная вода из куба колонны 9 возвращается на орошение скруббера 7, а аммиак с верха колонны 9 газодувкой 10 возвращается в реактор 3.

### Процессы нитрования

Нитрование – это процессы введения нитрогруппы в органические соединения. В промышленности главное значение имеют два процесса: нитрование в ароматическое ядро и нитрование парафинов.

#### Нитрование ароматических соединений

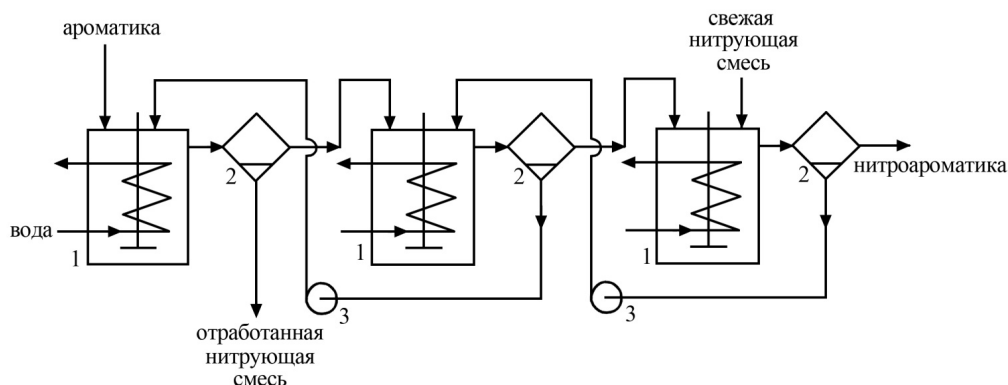
Процесс осуществляется обычно смесью азотной и серной кислот. Чистая азотная кислота является слабым агентом нитрования, так как в ходе реакции она разбавляется образующейся водой (необходим большой избыток азотной кислоты). Для поддержания концентрации нитрующего агента вводят вещество, связывающее воду (обычно, серную кислоту), или ее непрерывно удаляют (например, азеотропной перегонкой). Использовать смеси азотной и серной кислот более выгодно, чем большой избыток азотной кислоты. При большом избытке азотной кислоты могут образовываться полинитропроизводные, что нежелательно. Серная кислота доступна, ее легко регенерировать, кроме того нитрующая смесь не является коррозионно-активной, что позволяет использовать стальную аппаратуру. Серная кислота является катализатором, водоотнимающим веществом, веществом, способствующим более полному использованию азотной кислоты и препятствующим окислительным процессам.

В нитрующей смеси происходит кислотно-основное взаимодействие, которое ведёт к образованию очень активного нитрующего агента – иона нитрония, атакующего ароматическое ядро. Нитрование ароматических соединений – необратимая и очень экзотермическая реакция. Тепловой эффект возрастает из-за разбавления нитрующей смеси выделяющейся водой. Условия реакции, определяемые в основном температурой процесса и нитрующей способностью серно-азотной

смеси, зависят от реакционной способности ароматического соединения. Нитрующая способность исходной смеси кислот определяется концентрациями в ней кислот и воды.

В ядро можно ввести вторую и третью нитрогруппу. Но введение первой нитрогруппы в ароматическое ядро дезактивирует его и поэтому каждая последующая стадия нитрования протекает значительно медленнее предыдущей. Процесс можно осуществить с высоким выходом любого из продуктов последовательно-параллельного замещения, подбирая температуру. На первой ступени температура составляет 40°C, на второй 70–80°C, на третьей 80–90°C. При нитровании реакционная масса состоит из двух несмешивающихся жидкостей. Во избежание местных перегревов и побочных реакций окисления необходимо интенсивное охлаждение и перемешивание. Процесс проводят в каскаде реакторов с мешалками (рисунок 6.1).

6.1 Реакционный узел нитрования ароматических соединений



После каждого реактора 1 установлен сепаратор 2 для отделения органической фазы от нитрующей смеси. Свежую нитрующую смесь подают в последний реактор, где необходимы наиболее жесткие условия для исчерпывающего нитрования исходного вещества. Частично отработанная нитрующая смесь из этого реактора отделяется и направляется в предыдущий реактор и т.д. Так совершается противоток нитрующей смеси по отношению к органическому агенту.

Ароматические нитросоединения применяются как взрывчатые вещества и промежуточные продукты для получения аминов (анилина, толуидина, мета-толуиленадиамина). Нитрофенолы используют для производства инсектицидов.

#### Нитрование парафинов

Процесс осуществляют как в жидкой, так и в газовой фазе.

1) При жидкофазном нитровании нитрогруппа вступает в любое положение в исходном углеводороде, замещая атомы водорода при различных углеродных атомах; их реакционная способность изменяется в следующем порядке:

трет- > втор- > перв-

Повышение температуры процесса ведёт к выравниванию реакционной способности, но в любом случае образуется смесь изомерных нитропарафинов, причём изомеризации углеродного скелета не происходит. Нитрогруппа сильно препятствует дальнейшему замещению, но при жидкофазном нитровании моонитросоединение растворяется в азотной кислоте значительно лучше, чем исходный парафин, и наблюдается образование динитропроизводных. При этом вторая нитрогруппа вступает или в положения, удалённые от первой, или к тому же углеродному атому, у которого уже находится первая нитрогруппа. Дезактивируются атомы водорода у соседних углеродных атомов. Механизм нитрования парафинов (и в жидкой и в газовой фазе) свободно-радикальный. Свободные радикалы возникают за счёт гомолитического расщепления азотной кислоты и последующего взаимодействия образовавшихся частиц с углеводородом.

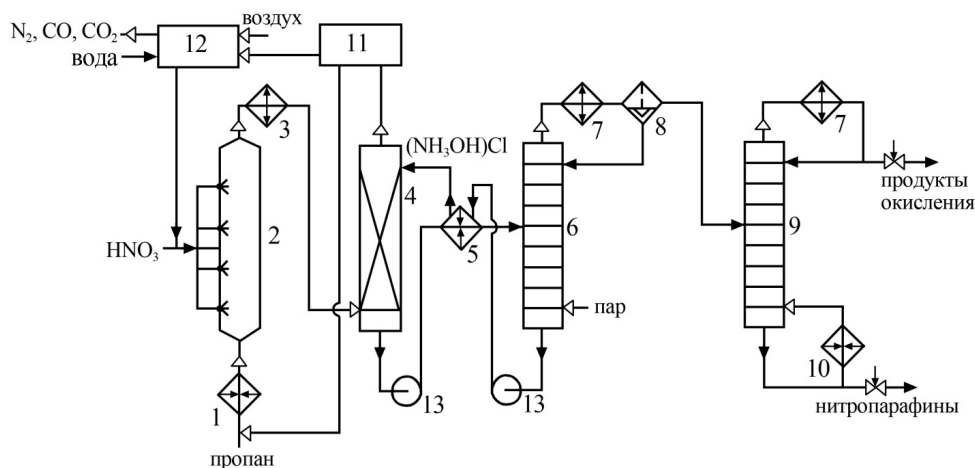
2) При газофазном нитровании вследствие высокой температуры всегда получают также низшие нитропарафины, образующиеся в результате деструкции углеродной цепи. Этот процесс называется деструктивным нитрованием. Деструкция лучше протекает для парафинов с прямой цепью, чем для разветвлённых углеводородов. Но удлинение цепи при прочих равных условиях способствует более значительной деструкции даже для разветвлённых парафинов. Понижение температуры приводит к уменьшению деструкции. Поэтому при жидкофазном нитровании этого

процесса не наблюдается.

Нитропарафины применяются в качестве растворителей и как промежуточные продукты для получения нитроспиртов, аминспиртов, нитроолефинов, взрывчатых веществ. Жидкофазным нитрованием нитропропана получают 2,2-динитропропан, который применяется как добавка к дизельному топливу для повышения цетанового числа. В жидкой фазе нитруют циклогексан и нитроциклогексан, который применяется для получения капролактама.

При проведении процесса в жидкой фазе используют реактор барботажного типа или охлаждаемый трубчатый реактор. Технологическая схема газофазного нитрования пропана приведена на рисунке 6.2.

6.2 Технологическая схема нитрования пропана



Процесс ведут в газовой фазе при температуре 400–450°C, давлении 0,5–1,0 МПа, времени контакта 0,5–2,0 с. Нитрующий агент – 40–70%-ная азотная кислота. Мольное соотношение кислоты к пропану 1 : 5.

Реакцию проводят в цилиндрическом реакторе 2. Тепло реакции расходуется на нагревание пропана и испарение азотной кислоты, которую впрыскивают в реактор через форсунки в разных точках по высоте аппарата. Это позволяет поддерживать избыток пропана в объёме реактора, предотвращая образование взрывоопасных смесей, перегревов и глубокого окисления.

Подогретый пропан поступает в низ реактора. Продукты реакции с избыточным пропаном охлаждаются в водяном холодильнике 3 и поступают в абсорбер 4, который орошается водным раствором хлорида гидросиламмония  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ . В абсорбере происходит конденсация нитросоединений и улавливание побочных продуктов окисления.

Газы, уходящие с верха абсорбера 4, содержат около 85% пропана и 10% оксида азота. Они поступают в блоки регенерации 11 и 12. В блоке 11 регенерируют пропан и возвращают его в реактор 1. В блоке 12 за счёт подвода воздуха происходит окисление оксида азота до диоксида азота и утилизация его в виде азотной кислоты, возвращаемой в реактор 1. Оставшийся газ сбрасывается в атмосферу.

Жидкость с низа абсорбера 4 поступает в отпарную колонну 6 через теплообменник 5. Нитропарафины, продукты окисления и водяной пар уходят с верха колонны 6. Регенерированный абсорбент  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$  с низа колонны насосом 13 подаётся в теплообменник 5, где он отдаёт своё тепло, и далее в абсорбер 4.

Пары из колонны 6 охлаждаются и конденсируются в водяном холодильнике 7 и разделяются в сепараторе 8 на два слоя. Нижний, водный слой поступает на орошение колонны 6. Верхний, органический слой поступает в ректификационную колонну 9, в которой с верха колонны отгоняются летучие продукты окисления – альдегиды и кетоны. Целевые продукты – нитропарафины – с низа колонны 9 направляются на дополнительную очистку и ректификацию (на схеме не показано), при которой последовательно отгоняют воду, нитрометан, нитроэтан, 2-нитропропан и 1-нитропропан.



## Процессы сульфатирования

Сульфатирование – это процессы образования сложных эфиров серной кислоты – алкилсульфатов  $\text{ROSO}_2\text{OH}$ . Сульфатирование представляет собой частный случай реакций этерификации, но имеет ряд особенностей.

### Сульфатирование спиртов

В качестве сульфатирующих агентов можно применять амидосульфоновую, хлорсульфоновую, серную кислоту и триоксид серы. С амидосульфоновой (сульфаминовой) кислотой реакция протекает необратимо, но кислота мало активна и поэтому температура процесса составляет  $100\text{--}125^\circ\text{C}$ . Из-за высокой стоимости амидосульфоновой кислоты применяют её редко. Чаще применяют хлорсульфоновую кислоту, которая обладает высокой реакционной способностью. Реакция идёт с высокой скоростью, необратимо, при комнатной температуре. Возможная побочная реакция – образование хлорпроизводных. Эта реакция протекает при повышенной температуре и особенно при сульфатировании вторичных спиртов. Для подавления этой реакции необходимо снижать температуру процесса и своевременно удалять хлорид водорода из реакционной массы.

Реакция с триоксидом серы также протекает необратимо, практически мгновенно, с большим выделением тепла. Из-за высокой экзотермичности реакции велика вероятность местных перегревов реакционной массы и образования побочных продуктов (олефины, смолы и др.).

Традиционный сульфатирующий агент – серная кислота. Это объясняется её доступностью и дешевизной. Процесс представляет собой обратимую реакцию этерификации, протекающую в две стадии. При эквимольном соотношении реагентов равновесная степень конверсии первичных спиртов максимальна, для третичных спиртов она незначительна. Так же меняется и реакционная способность спиртов: перв- > втор- > трет-. Так, реакционная способность первичных спиртов примерно в 10 раз больше, чем вторичных.

Реакция протекает с большим выделением тепла, в основном за счёт разбавления серной кислоты выделяющейся водой и спиртом. Для повышения равновесной степени конверсии спирта применяют концентрированную серную кислоту в избытке по отношению к спирту. В этом случае выход первичных алкилсульфатов достигает  $80\text{--}90\%$ .

Механизм сульфатирования серной кислотой аналогичен процессам этерификации. Кислота выполняет роль и реагента и катализатора. Реакция протекает с разрывом связи S-O, поэтому строение алкильной группы будет такое же, что и в исходном спирте. Реакция протекает медленно (1–3 часа) и тормозится образующейся водой. При высоких температурах образуются побочные простые эфиры и олефины. Выход побочных продуктов растёт для спиртов в ряду: трет- > втор- > перв-. Кроме простых эфиров и олефинов из-за окисляющего влияния серной кислоты побочно образуются альдегиды, кетоны и далее более высокомолекулярные продукты конденсации и осмоления. Поэтому для подавления побочных реакций, температура процесса с серной кислотой не должна превышать  $20\text{--}40^\circ\text{C}$ .

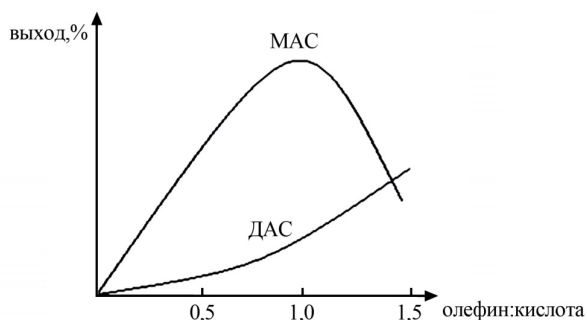
### Сульфатирование олефинов

Для осуществления этой реакции в качестве сульфатирующего агента можно использовать только серную кислоту. Другие агенты или неактивны или дают иные продукты. Процесс аналогичен первой стадии сернокислотной гидратации олефинов. Взаимодействие олефинов с серной кислотой протекает с большим выделением тепла, обратимо, в две стадии, с образованием моно- и диалкилсульфатов. Целевым продуктом процесса является моноалкилсульфат, который применяется для получения ПАВ. Максимальный равновесный выход моноалкилсульфата достигается при эквимольном соотношении кислоты и олефина (рисунок 7.1).

Первая стадия протекает значительно быстрее второй, это способствует увеличению выхода моноалкилсульфата. Механизм процесса – электрофильное присоединение протона по правилу Марковникова через образование карбокатиона. Карбокатионы способны к быстрой изомеризации с переносом гидридионов вдоль цепи. Но при этом углеродный скелет молекулы сохраняется. Поэтому при сульфатировании всегда образуется смесь вторичных алкилсульфатов с разным положением сульфозэфирной группы. Таким образом, даже при сульфатировании н-олефинов образуются вторичные алкилсульфаты, т.е. строение алкильной группы не сохраняется. А при сульфатировании спиртов строение алкильной группы сохраняется: из первичных спиртов образуются

только первичные алкилсульфаты, из вторичных спиртов – вторичные алкилсульфаты.

7.1 Зависимость равновесного выхода моноалкилсульфата (МАС) и диалкилсульфата (ДАС) от мольного соотношения олефина и серной кислоты



Побочно могут образоваться спирт и простой эфир. При высоких температурах возможно образование побочных полимеров. Способность олефина к полимеризации увеличивается с удлинением и разветвлением его молекулы. Диалкилсульфаты также могут образовывать побочные спирты и простые эфиры за счёт реакций гидролиза и алкоголиза. Возможно образование и продуктов окисления и смолистых веществ. На практике для увеличения выхода моноалкилсульфата мольное соотношение олефина и серной кислоты должно быть близким к 1:1, температура процесса 0–40°C, концентрация кислоты 92–93%.

### Технология сульфатирования

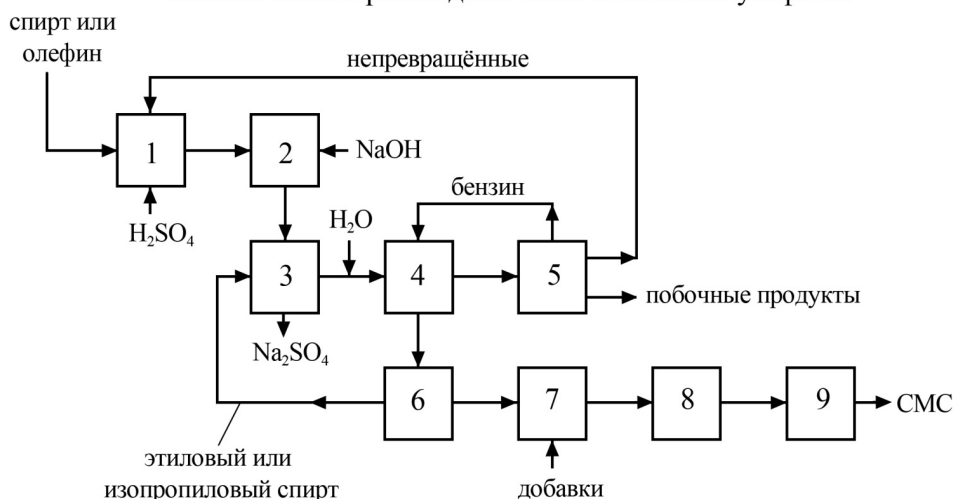
#### Сульфатирование спиртов и олефинов серной кислотой

Обе реакции проводят при пониженной температуре 0–40°C, интенсивном охлаждении и перемешивании. При периодическом способе используют реактор с мешалкой, постепенно добавляя к кислоте спирт или олефин. Для непрерывного синтеза применяют каскады реакторов.

При сульфатировании спиртов реакционная масса содержит в основном моноалкилсульфат, а также непревращённую серную кислоту и спирт. При сульфатировании олефинов в смеси, кроме того, присутствуют непревращённый олефин, немного диалкилсульфата, простого эфира и полимеров.

Целевые продукты – алкилсульфаты применяются для получения поверхностно-активных веществ, которые являются основой синтетических моющих средств (СМС). На рисунке 7.2 представлена блок-схема производства СМС на основе алкилсульфатов.

7.2 Блок-схема производства СМС типа алкилсульфатов



В блоке 1 проводится сульфатирование. В блоке 2 реакционную массу нейтрализуют щёлочью при температуре не более 60°C, при этом моноалкилсульфат переходит в соль – алкилсульфат натрия, диалкилсульфат даёт ту же соль и молекулу спирта, непревращённая серная кислота превращается в сульфат натрия. В блоке 3 производится разделение реакционной массы экстракцией этиловым или изопропиловым спиртом. При этом в спирте растворяются все органические вещества, кроме сульфата натрия, который и удаляют как отход производства. Спиртовый раствор из

блока 3 разбавляют водой и в блоке 4 экстрагируют бензином. В бензине растворяются непревращённые и побочные вещества. Экстракт в блоке 5 разделяют, бензин возвращают в блок 4, непревращённые вещества – в блок 1, побочные продукты отводят.

Водно-спиртовой раствор алкилсульфата натрия, который не растворяется в бензине, из блока 4 поступает в блок 6 для отгонки спирта. Спирт возвращается в блок 3. Водный раствор алкилсульфата натрия идёт в блок 7, где смешивается с другими добавками, затем в блоке 8 производится сушка и в блоке 9 измельчение и расфасовка.

Для удешевления процесса блоки 3, 4, 5 и 6 пропускают (или осуществляют только отгонку органики с перегретым паром). Но в таком СМС будет содержаться много сульфата натрия.

Недостатки технологии сульфатирования серной кислотой:

- 1) Неполное использование реагентов;
- 2) Образование отхода – сульфата натрия;
- 3) Многостадийность и сложность процесса.

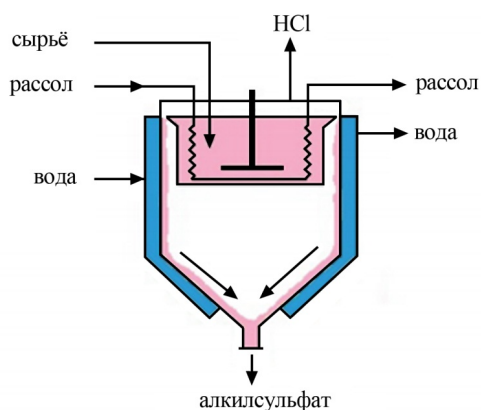
Поэтому этот процесс заменяется другими методами.

#### Сульфатирование спиртов хлорсульфоновой кислотой

Процесс значительно упрощается, так как реакция идёт необратимо, с высокой скоростью. Поэтому при эквимольном соотношении реагентов процесс завершается полным их превращением в алкилсульфат. Побочных реакций практически нет, а выделяющийся газообразный хлорид водорода утилизируют в виде соляной кислоты. Таким образом, реакционная масса состоит практически из алкилсульфата, что значительно упрощает производство СМС.

Особенность процесса – сложность удаления газообразного хлорида водорода из реакционной массы, так как она постепенно загустевает. На рисунке 7.3 приведена схема реактора, который

7.3 Реактор для сульфатирования спиртов хлорсульфоновой кислотой



обеспечивает большую площадь поверхности жидкости для испарения HCl. Реактор имеет стакан с бортиком, в который подают спирт и хлорсульфоновую кислоту. Реакция начинается в стакане, тепло реакции снимается мешалкой и рассолом через змеевик, расположенный в стакане. Частично прореагировавшая смесь стекает через бортики стакана на внутреннюю стенку реактора, которая охлаждается водой через рубашку. В этой стекающей тонкой плёнке реакция завершается и удаляется HCl. Таким образом, конструкция реактора позволяет избежать перегревов реакционной массы и создаёт оптимальные условия для удаления HCl. Блок-схема этого производства включает только блоки 1, 2, 7, 8, 9 и блок утилизации HCl.

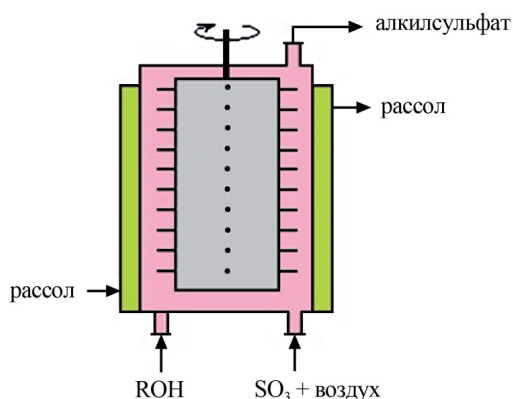
структура реактора позволяет избежать перегревов реакционной массы и создаёт оптимальные условия для удаления HCl. Блок-схема этого производства включает только блоки 1, 2, 7, 8, 9 и блок утилизации HCl.

#### Сульфатирование спиртов триоксидом серы

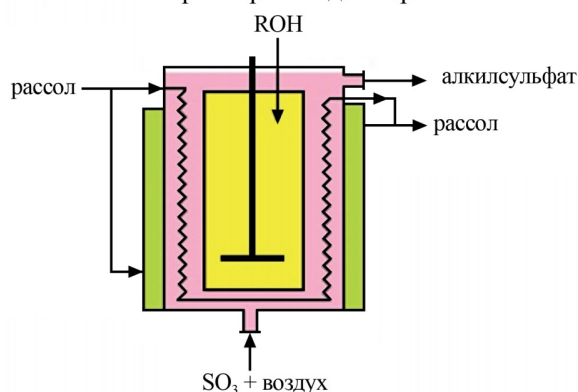
Данная технология наиболее перспективная, так как триоксид серы дешевле хлорсульфоновой кислоты, реакция идёт с ещё более высокой скоростью без образования побочных продуктов. Таким образом, не нужна стадия утилизации HCl. Основная задача технологии – замедление очень высокой скорости реакции, которая протекает с выделением большого количества тепла. Это приводит к перегревам реакционной массы и развитию побочных реакций осмоления. Задача решена путём применения паров SO<sub>3</sub>, разбавленных воздухом до концентрации 4–7% об. Это значительно замедляет скорость реакции и позволяет справиться с отводом тепла. Ниже приведены схемы разных конструкций реакторов для этого процесса.

Реактор (рисунок 7.4) имеет корпус с охлаждающей рубашкой и внутренний вращающийся барабан. На поверхности барабана имеются штыри, способствующие лучшему перемешиванию и турбулизации реакционной массы. Исходные реагенты движутся снизу вверх в узком кольцевом пространстве между корпусом и барабаном.

7.4 Реактор с вращающимся внутренним барабаном для сульфатирования спиртов триоксидом серы

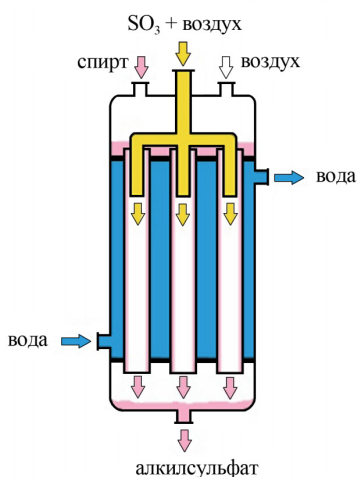


7.5 Реактор с турбинной мешалкой для сульфатирования спиртов триоксидом серы



В другом варианте (рисунок 7.5) реактор имеет турбинную мешалку, рубашку и змеевик. Внутри реактора благодаря цилиндрическому корпусу создаётся высокотурбулентный вертикальный поток реакционной массы, обеспечивающий интенсивную циркуляцию и теплоотвод. Применяют каскад из двух-трёх таких реакторов, реакционная масса движется последовательно через все реакторы, а разбавленный  $\text{SO}_3$  подают параллельно в каждый из них.

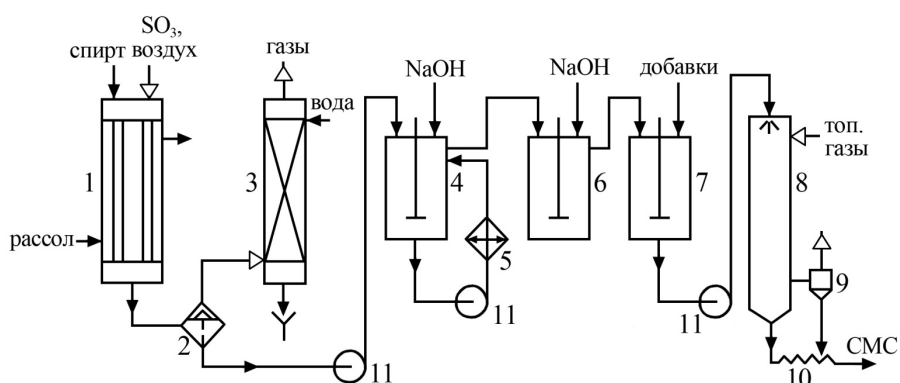
7.6 Пленочный реактор для сульфатирования спиртов триоксидом серы



Плёночный реактор применяется чаще. По конструкции он может быть одно- и многотрубным. На рисунке 7.6 представлен многотрубный реактор типа кожухотрубчатого теплообменника. Спирт вводят сверху вниз и он стекает равномерно тонкой плёнкой по внутренним стенкам труб. Разбавленный воздухом  $\text{SO}_3$  подают тоже сверху, прямококом к спирту, через специальное распределительное устройство прямо внутрь труб. Чтобы  $\text{SO}_3$  не попадал в верхнюю часть реактора, туда вводят воздух. Тепло реакции снимается водой или рассолом, проходящей по межтрубному пространству. Благодаря большой площади поверхности теплообмена стекающей тонкой плёнкой съём тепла производится наиболее эффективно и перегревов реакционной массы не допускается.

Технологическая схема производства СМС на основе алкилсульфата приведена на рисунке 7.7.

7.7 Технологическая схема производства синтетических моющих средств



Процесс осуществляют сульфатированием спиртов триоксидом серы  $\text{SO}_3$ . В реактор 1 плёночного типа непрерывно подают сверху вниз спирт и пары  $\text{SO}_3$ , разбавленные воздухом до концентрации 4–7% об. Снижение концентрации  $\text{SO}_3$  необходимо для замедления высокой скорости очень экзотермичной реакции, что позволяет избежать перегревов смеси, снижения доли побочных реакций и потемнения продукта.

Отвод выделяющегося тепла производится рассолом, проходящим по межтрубному про-

странству реактора. Продукты реакции поступают в сепаратор 2, где от жидкой фазы отделяется воздух и  $\text{SO}_3$ . Газы поступают в абсорбер 3, орошаемый водой, для улавливания остатков  $\text{SO}_3$ .

Алкилсульфат из сепаратора 2 поступает на нейтрализацию концентрированным раствором щёлочи в аппарат 4 с мешалкой и выносным холодильником. Температура в аппарате 4 поддерживается не выше  $60^\circ\text{C}$ . Затем в аппарате 6 производится окончательная нейтрализация алкилсульфата до pH 7. В смесителе 7 к раствору алкилсульфата добавляют ряд компонентов и полученную смесь сушат распылением в токе горячих топочных газов в сушилке 8. Унесённые с газами частицы улавливают в циклоне 9. Порошок СМС транспортёром 10 поступает на расфасовку.

Алкилсульфаты, получаемые в процессах сульфатирования спиртов и олефинов, являются распространёнными синтетическими поверхностноактивными веществами. ПАВ типа алкилсульфатов можно разделить на три главные группы:

1) Первичные алкилсульфаты. Их получают из первичных спиртов с линейной углеродной цепью.

2) Вторичные алкилсульфаты. Их получают из олефинов линейного строения или из вторичных спиртов.

3) Эфиросульфаты. Их получают сульфатированием оксиэтилированных спиртов или алкилфенолов. Для оксиэтилирования берут 2–3 моль оксида этилена на моль спирта или фенола.

### Процессы сульфирования

Эта реакция являлась одной из первых среди промышленно реализованных методов органического синтеза. Таким путём через сульфокислоты получают  $\beta$ -нафтол, резорцин, крезолы, фенол. Сульфокислоты также применяются для производства красителей, катализаторов (сульфокаатионитов), дубильных веществ. В наиболее крупных масштабах процесс сульфирования применяют для производства ПАВ типа алкиларенсульфонатов.

#### Химия и теоретические основы процесса

Для сульфирования ароматических соединений применяют серную кислоту, триоксид серы  $\text{SO}_3$  и олеум. Реакция с серной кислотой идёт обратимо, с выделением тепла, в том числе за счёт разбавления кислоты выделяющейся водой. Равновесие реакции при обычных условиях смещено вправо. Реакция относится к типичным реакциям электрофильного замещения в ароматическое ядро. Агентом, непосредственно атакующим ароматическое ядро, является ион  $\text{SO}_2\text{OH}^+$ . Образование побочных продуктов незначительно. Наличие алкильной группы в ароматическом ядре повышает реакционную способность ароматического соединения. По отношению к алкильной группе сульфогруппа на 75% идёт в пара-положение, на 20% в орто- и 5% – в мета-положение.

Электроотрицательная сульфогруппа дезактивирует ароматическое ядро, поэтому вторую сульфогруппу не удаётся ввести при действии серной кислоты. В целом серная кислота как сульфорирующий агент обладает невысокой активностью, поэтому процесс проводят при повышенной температуре  $80\text{--}100^\circ\text{C}$  и более.

Сульфирование свободным триоксидом серы протекает моментально, необратимо, с очень большим выделением тепла. Механизм состоит в электрофильной атаке кольца молекулой  $\text{SO}_3$  через промежуточные  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы. Процесс зависит от интенсивности перемешивания и отвода большого количества тепла.

Сульфирование олеумом протекает в две стадии. Так как олеум – это ~20%-ный раствор  $\text{SO}_3$  в безводной серной кислоте, то на первой стадии взаимодействует более реакционно способный избыточный  $\text{SO}_3$ . Первая стадия протекает аналогично рассмотренному выше процессу сульфирования триоксидом серы. На второй стадии реагирует оставшаяся серная кислота. Закономерности этой реакции рассмотрены выше.

С триоксидом серы и олеумом протекают побочные реакции:

1) Высокая активность триоксида серы как сульфорирующего агента позволяет ввести в ароматическое ядро вторую сульфогруппу. Это используют при целевом синтезе метабензолдисульфокислоты и из неё резорцина.

2) Образование сульфонов, например, дифенилсульфона.

3) Образование ангидридов сульфокислот, например, ангидрида бензолсульфокислоты.

Также возможны побочные окислительные превращения, деструкция алкильных групп под действием  $\text{SO}_3$ . Побочные реакции подавляют оптимальным соотношением реагентов и поддержанием оптимальной температуры процесса.

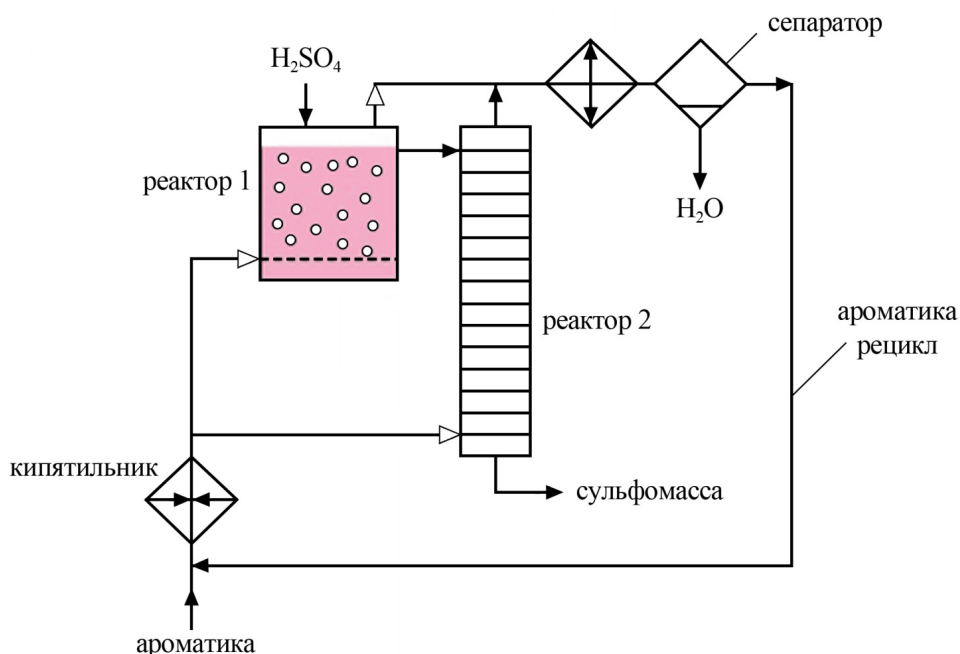
#### Технология сульфирования

При сульфировании ароматических соединений одной из основных проблем является наиболее полное использование сульфлирующего агента с устранением отходов в виде разбавленной кислоты или солей.

#### Технология сульфирования серной кислотой

Для достаточно летучих ароматических углеводородов проблема полного использования сульфлирующего агента решается отгонкой образующейся воды в виде азеотропа с непревращённой ароматикой. Этот метод получил название сульфирование «в парах». Он проводится при температуре 160–180°C. Процесс осуществляют периодическим или непрерывным способом. Схема реакционного узла для непрерывного сульфирования бензола «в парах» приведена на рисунке 8.1.

8.1 Реакционный узел сульфирования бензола в парах



Свежую и рециркулирующую ароматику испаряют и перегревают в кипятильнике, подают в реактор 1 через барботёр. Туда же непрерывно поступает серная кислота. Ароматику подают в 4–6-кратном избытке и при барботаже происходит перемешивание реакционной массы. Реакционная масса из реактора 1 перетекает в реактор 2, который представляет собой колонну с колпачковыми тарелками. В низ колонны также подаются пары ароматики. На тарелках этой колонны происходит сульфирование. При движении реакционной массы сверху вниз она всё больше обогащается бензолсульфокислотой. Из куба реактора 2 сульфомассу направляют на переработку. Пары ароматики и воды из реакторов 1 и 2 охлаждаются, конденсируются в холодильнике и в сепараторе разделяются на водный и бензольный слой. Ароматика возвращается в процесс.

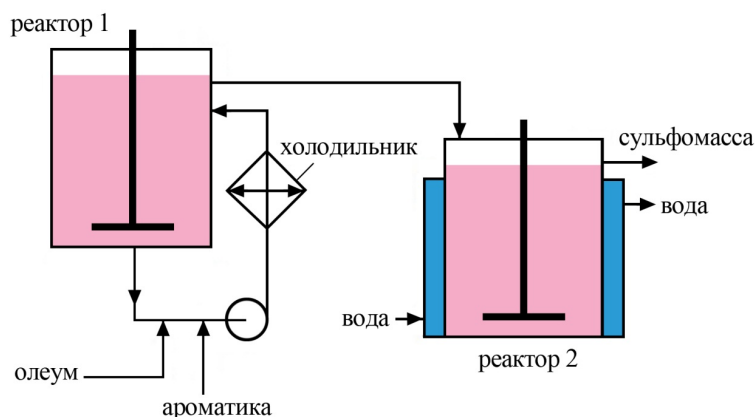
Этот узел можно использовать и для сульфирования толуола. Для высококипящей ароматики можно отгонять одну воду или воду со специально вводимой азеотропной добавкой.

#### Технология сульфирования олеумом

Сульфирование олеумом можно осуществлять периодически или непрерывно. При периодическом способе ароматику добавляют к олеуму постепенно при перемешивании и охлаждении. Непрерывный процесс проводят в каскаде из 3–4 реакторов с мешалками. На схеме (рисунок 8.2) показаны два реактора. В реакторе 1, снабжённом выносным холодильником, проводят первую, наиболее экзотермическую, стадию – взаимодействие ароматики с избыточным  $\text{SO}_3$ . Олеум и ароматику смешивают на всасывающей линии насоса. Тепло реакции снимается циркуляцией реакционной массы через холодильник. В реактор 2 реакционная масса перетекает самотёком. Там проводят вторую стадию процесса. Реактор охлаждается водой через рубашку. Температура в реакто-

ре 2 более высокая для полного использования серной кислоты.

### 8.2 Реакционный узел сульфирования ароматики олеумом

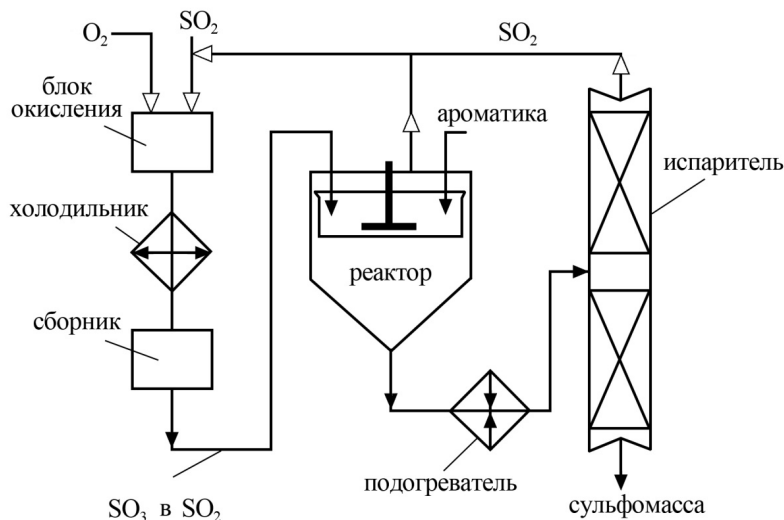


### Технология сульфирования триоксидом серы

Существуют два варианта проведения процесса. Для малолетучих веществ сульфирование проводят парами  $\text{SO}_3$ , разбавленными воздухом. Условия реакции и типы реакторов аналогичны сульфатированию спиртов триоксидом серы (рис. 7.4, 7.5 и 7.6).

Второй вариант состоит в проведении реакции в жидком диоксиде серы  $\text{SO}_2$ , в котором растворимы и триоксид серы  $\text{SO}_3$  и ароматический углеводород (рис. 8.3). Этот процесс обычно комбинируют с частичным окислением  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  техническим кислородом. Продукты окисления после охлаждения и конденсации в холодильнике собираются в сборнике в виде 10–15% раствора  $\text{SO}_3$  в жидком  $\text{SO}_2$ . Этот раствор, а также раствор ароматического углеводорода вводят в стакан реактора, который имеет аналогичную конструкцию, изображённую на рис. 8.3.

### 8.3 Реакционный узел сульфирования ароматики в растворе жидкого диоксида серы



В стакане реакция начинается, а завершается в стекающей плёнке по внутренней стенке реактора. Процесс проводится при температуре кипения жидкого  $\text{SO}_2$ , равной  $-10^\circ\text{C}$ . Тепло реакции снимается мешалкой, рассолом через змеевик, через рубашку реактора, но основная масса тепла снимается за счёт испарения  $\text{SO}_2$ . Этим обеспечивается отсутствие перегревов и снижается роль побочных реакций.

Реакционная масса, выходящая с низа реактора, ещё содержит 5–7%  $\text{SO}_2$  и для его удаления сульфомассу подогревают и в вакуумном испарителе отгоняют остатки  $\text{SO}_2$ . Сульфомасса с низа испарителя идёт на нейтрализацию, смешение, сушку и т.д.  $\text{SO}_2$  с верха испарителя возвращается в блок окисления.

ПАВ типа алкиларенсульфонатов подразделяют на два типа:

- 1) Нефтяные сульфонаты. Их получают сульфированием олеумом нефтяных фракций, со-

держащих алкилароматические углеводороды. Так как состав нефтяных фракций сложный, то сульфонаты являются сложной смесью веществ, имеют низкую поверхностную активность, имеют неприятный запах и тёмный цвет. Поэтому СМС их не применяют. Используют их в качестве вязкостных присадок к маслам, эмульгаторов, деэмульгаторов, флотационных агентов.

2) Синтетические алкиларенсульфонаты (сульфонолы). Они являются основными ПАВ для СМС. Для синтеза применяют алкилбензолы с алкильной группой  $C_{10}-C_{16}$ . Алкильную группу в ароматическое ядро вводят алкилированием. В качестве источника алкильной группы используют узкую керосиновую фракцию парафинистых нефтей, мягкий парафин, *n*-олефины. ПАВ такого типа твёрдые кристаллические вещества, бесцветны, без запаха.

## Процессы сульфохлорирования и сульфоокисления

### Сульфохлорирование парафинов

Серная кислота и её производные не реагируют с парафинами, поэтому для получения алкилсульфонатов используют открытые в 1940 г. реакции сульфохлорирования и сульфоокисления. Сульфохлорирование состоит во взаимодействии диоксида серы и хлора с парафином при облучении с образованием сульфохлоридов. Реакционная способность атомов водорода находится в ряду: втор- > перв- > трет-. Это приводит к тому, что при сульфохлорировании *n*-парафинов получают преимущественно вторичные сульфохлориды, в которых  $SO_2Cl$  группа находится при любом из вторичных атомов углерода.

Сульфохлорирование является сильно экзотермическим и необратимым процессом. Его осуществляют путём барботирования газообразных  $SO_2$  и  $Cl_2$  через сырьё при облучении ультрафиолетом. Механизм реакции радикальный.

Побочные реакции.

1) Образование хлорпроизводных. Для подавления этой реакции берут избыток  $SO_2$  по отношению к  $Cl_2$ . Кроме этого, сырьё необходимо хорошо очищать от примесей олефинов и ароматических углеводородов, так как они легко хлорируются.

2) При повышенной температуре возможно десульфирование сульфохлоридов. Для подавления этой реакции температуру процесса ограничивают в пределах  $30-35^\circ C$ .

3) Побочные хлорпроизводные могут также сульфохлорироваться. Поэтому при рециркуляции непревращённых веществ хлорпроизводные постепенно накапливаются в реакционной массе и появляются побочные хлорсульфохлориды.

4) Образование ди- и полисульфохлоридов.

Целевые продукты сульфохлорирования парафинов – алифатические сульфохлориды – применяют для синтеза ряда ценных продуктов. Они реагируют со спиртами, фенолами, аминами и дают сложные эфиры и амиды ( $RSO_2OR'$ ,  $RSO_2NHR'$ ), которые применяются в качестве пластификаторов и другие промежуточные продукты. Сульфохлорирование полиэтилена даёт каучукоподобный полимер.

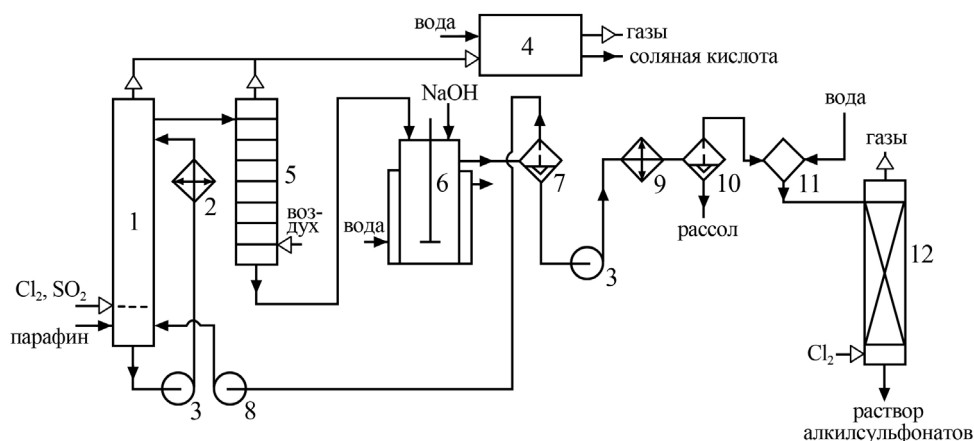
Основное применение сульфохлоридов – получение ПАВ. Для этого сульфохлориды под действием щёлочи переводят в алкилсульфонаты натрия (соли алкилсульфоновых кислот). Алкилсульфонаты натрия как ПАВ применяют в качестве эмульгаторов, жидких мыл, добавок к синтетическим моющим средствам. Недостаток процесса сульфохлорирования – большой расход щёлочи и хлора.

Технологическая схема сульфохлорирования парафинов приведена на рисунке 9.1. Газообразный хлор и диоксид серы в 5%-ном избытке подают в низ реактора-сульфохлоратора 1 через специальные барботажные устройства. Газы барботируют через слой реакционной массы, заполняющей реактор. Туда же подают жидкую парафиновую фракцию и непревращённые продукты. Процесс осуществляют фотохимическим способом. Для этого сульфохлоратор снабжён по всей высоте ртутно-кварцевыми лампами для облучения смеси.

Тепло реакции снимается циркуляцией реакционной массы насосом 3 через холодильник 2. Газы, отходящие с верха реактора 1, состоят из хлорида водорода и непревращённого диоксида серы. Они поступают в блок очистки 4, где утилизируют хлорид водорода в виде соляной кислоты и улавливают в скруббере диоксид серы.



### 9.1 Технологическая схема сульфохлорирования парафинов



Жидкая реакционная масса из реактора через боковой перелив поступает в отдувочную колонну тарельчатого типа 5, где в токе воздуха удаляют остатки хлорида водорода и диоксида серы. Далее реакционную массу нейтрализуют водным раствором щёлочи в аппарате 6 при температуре около 100°C. Тепло реакции нейтрализации снимается водой через рубашку аппарата 6.

В сепараторе 7 происходит разделение реакционной массы на два слоя. Верхний, органический слой, содержащий не превращённые углеводороды, возвращают в реактор 1 насосом 8. Нижний, водный слой, насосом 3 подают на охлаждение до 5–10°C в холодильник 9 и затем в сепаратор 10. При такой температуре происходит «высаливание» алкилсульфонатов из раствора и они собираются в верхнем, органическом слое сепаратора 10, их разбавляют водой в смесителе 11 и отбеливают хлором в колонне 12.

Далее раствор поступает на выпаривание под вакуумом с получением готового продукта в виде 50–60% раствора алкилсульфоната. Нижний, водный раствор хлорида натрия, ещё содержит около 20% алкилсульфонатов. Его из сепаратора 10 направляют на экстракцию алкилсульфонатов спиртом (на схеме не показано).

### Сульфоокисление парафинов

#### Химия и теоретические основы процесса

Реакция сульфоокисления протекает необратимо, с большим выделением тепла. Реакционная способность различных атомов водорода при сульфоокислении изменяется так же, как для сульфохлорирования: втор- > перв- > трет-. Поэтому при сульфоокислении n-парафинов образуется смесь с равновероятным расположением сульфогруппы при любых вторичных атомах углерода.

Механизм реакции свободно-радикальный. Как и при сульфохлорировании, сульфоокисление инициируется ультрафиолетовым светом, пероксидными соединениями или  $\gamma$ -излучением. Свободный радикал R• начинает цепь превращений. Промежуточным продуктом является алкилсульфогидропероксид  $RSO_2OOH$ , который достаточно стабилен при температуре реакции. Для его разрушения применяют два метода.

1) Водно-световой метод. При введении в реакционную смесь воды  $RSO_2OOH$  окисляет  $SO_2$  в серную кислоту, сам превращаясь в алкилсульфонат.

2) Метод с уксусным ангидридом. Этот метод был разработан для снижения расхода диоксида серы и инициаторов реакции. Весь процесс разделяется на две стадии. На первой сульфоокисление проводят при облучении в безводной среде, но в присутствии уксусного ангидрида, который связывает  $RSO_2OOH$  в стабильный ацетилсульфопероксид. Вторая стадия этого метода идёт без облучения, при более высокой температуре. При этом ацетилсульфопероксид инициирует радикально-цепной процесс, поэтому расход инициаторов реакции по этому методу меньше.

Побочная реакция – окисление. Для n-парафинов доля реакций окисления незначительна, но у изопарафинов и ароматических соединений она возрастает, так как окисление быстрее всего происходит при третичном атоме углерода. Поэтому n-парафины необходимо очищать от изопарафинов, олефинов, ароматики.

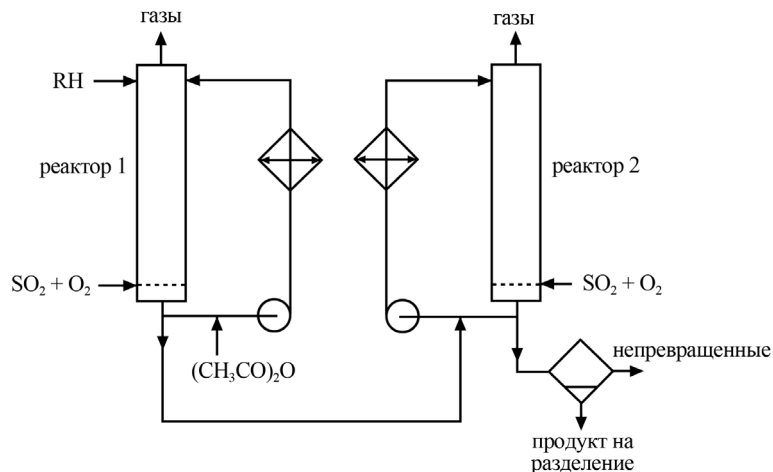
#### Технология сульфоокисления

При водно-световом методе процесс ведут в одну стадию при 25–30°C, непрерывно облучая

реакционную массу ультрафиолетовым светом и экстрагируя серную кислоту и алкилсульфонат водой. Реактор представляет собой пустотелую колонну, снабжённую устройствами для облучения и выносным холодильником. Недостатки этого метода: большой расход диоксида серы и образование побочной серной кислоты.

При двухстадийном методе с уксусным ангидридом процесс ведут в двух реакторах (рисунок 9.2).

9.2 Реакционный узел сульфокисления парафинов с уксусным ангидридом



Парафин непрерывно в верхнюю часть реактора 1. В низ реактора через барботёр подают диоксид серы и кислород. В первом реакторе используют фотохимическое инициирование, причём в реакционную массу вводят уксусный ангидрид и поддерживают температуру  $40^{\circ}\text{C}$ , при которой образуется ацетилсульфопероксид.

В реакторе 2 осуществляют второй этап процесса – разложение ацетилсульфопероксида и образование целевого алкилсульфоната при температуре  $60^{\circ}\text{C}$ .

Тепло реакции в обоих реакторах снимается за счёт циркуляции реакционной массы через выносные холодильники. Продукты реакции отводятся в сепаратор и разделяют на два слоя. Верхний слой – непревращённые вещества – после очистки возвращают в реактор 1. Нижний слой – раствор алкилсульфоната в водной уксусной кислоте – поступает на разделение и нейтрализацию.

Недостаток второго метода – потребность в дополнительном реагенте уксусном ангидриде.

Основное применение целевого продукта сульфокисления, алкилсульфоната, – получение ПАВ путём нейтрализации его щёлочью. Полученная соль алкилсульфоновой кислоты – алкилсульфонат натрия – является поверхностно-активным веществом.

### Процессы гидрирования и дегидрирования

Под дегидрированием понимают процессы, связанные с отщеплением атома водорода от органического соединения. Гидрирование (или гидрогенизация) заключается в превращении органических соединений под действием молекулярного водорода.

Процессы дегидрирования и гидрирования имеют очень большое значение в промышленности органических веществ. Дегидрированием получают ненасыщенные соединения, представляющие большую ценность в качестве мономеров – исходных веществ для производства высокомолекулярных соединений (стирола, бутадиена, изопрена и др.), а также некоторые альдегиды и кетоны (формальдегид, метилэтилкетон).

Процессами гидрирования получают циклогексан, анилин, гексаметилендиамин и другие продукты. Процессы гидрирования используют также при гидрогенизации жиров и получении искусственного жидкого топлива путем гидрогенизации углей. В ряде случаев реакции дегидрирования и гидрирования являются этапами многостадийных синтезов ценных органических соединений, в том числе, производимых в больших масштабах поверхностно-активных веществ и растворителей.

По масштабам производства продукты дегидрирования и гидрирования можно расположить

в ряду: стирол, формальдегид, бутадиен-1,3, циклогексан, гексаметилендиамин, анилин, изопрен. Мировые масштабы могут от года к году меняться, но на первом месте, безусловно, остается производство стирола (около 10 млн. т/год), на втором месте – производство формальдегида (5–7 млн. т/год).

#### Классификация реакций дегидрирования

Реакции дегидрирования чаще классифицируют по виду связей между атомами, от которых отщепляется водород, при этом различают C–C-, C–O- и C–N-дегидрирование. При C–C-дегидрировании парафинов образуются соединения с двойной углерод-углеродной связью, а при дальнейшем развитии реакции получаются диеновые углеводороды. Боковые цепи алкилароматических соединений при дегидрировании образуют непредельные углеводороды, такие как стирол,  $\alpha$ -метилстирол.

Дегидрирование по C=O связи характерно для первичных и вторичных спиртов. Наибольшее значение имеет дегидрирование метанола с образованием формальдегида. Примером дегидрирования по C=N связи является отщепление водорода от аминов с образованием нитрилов.

При всех рассмотренных реакциях полностью сохраняется первоначальное положение углеродных атомов в цепи. Исключение составляют реакции, протекающие в процессе каталитического риформинга нефтяных фракций и представляющие собой дегидроциклизацию парафинов. Имеет место также реакция дегидрирования, сопровождающаяся образованием бициклического продукта – дегидроконденсация.

#### Классификация реакций гидрирования

Реакции гидрирования можно подразделить на 4 группы:

- присоединение водорода по непредельным связям;
- действие водорода, сопровождающееся отщеплением воды или других веществ, не содержащих углерод;
- реакции с водородом, сопровождающиеся расщеплением углерод-углеродной цепи;
- дегидрогидрирование.

Реакции первой группы противоположны реакциям дегидрирования, т. е. являются обратимыми. Они могут протекать путем присоединения водорода к двойным, тройным связям. Кроме того, такое присоединение возможно по C=O связям альдегидов и кетонов, по C=N связям азотистых соединений.

Вторая группа процессов гидрирования соответствует восстановлению органических соединений. К ним относятся: гидрирование карбоновых кислот до спиртов, спиртов до углеводов, амидов кислот и нитросоединений до аминов и т.д. Гидрирование может сопровождаться отщеплением других веществ.

Третья группа реакций носит название деструктивного гидрирования или гидрогенолиза. К таким превращениям способны разные углеводороды: парафины, циклопарафины (нафтены), ароматические соединения с боковыми цепями.

Четвертую группу можно отнести к особым типам реакций, в которых происходит перераспределение водорода между двумя молекулами, при этом одна из них отщепляет водород, а другая присоединяет. Эти реакции получили название дегидрогидрирование. В таких реакциях молекулярный водород обычно вообще не требуется. Они имеют место при переработке нефтепродуктов и применяются в органическом синтезе.

#### Физико-химические основы процессов дегидрирования и гидрирования

Реакции дегидрирования и гидрирования имеют много общего в своих физико-химических закономерностях, так как они являются системой взаимобратимых превращений. Все реакции дегидрирования эндотермические, а реакции гидрирования – экзотермические. Абсолютная величина тепловых эффектов одинакова. Экзотермичность и эндотермичность во многом определяет технологическое оформление процессов. Кроме «чистого» дегидрирования имеются процессы, протекающие в присутствии кислорода, и называемые окислительным дегидрированием. Тепловой эффект этих процессов зависит от соотношения доли реакции окисления и дегидрирования. Использование в процессе тех или иных количеств кислорода позволяет управлять термодинамикой процесса и тем самым снижать расход тепловой энергии. Необходимо отметить и другой по-

ложительный момент – связывание кислородом выделяющегося водорода смещает равновесия вправо.

С учетом эндотермичности процессы дегидрирования проводят при достаточно высоких температурах, которые меняются в зависимости от природы исходного вещества. Так, дегидрирование спиртов и аминов, более склонных к этим процессам, проводят при 200–400°C, в то время как дегидрирование парафинов, олефинов и алкилароматических углеводородов проводят при температуре 500–650°C. Высокие температуры процесса предопределяют проведение его в газовой фазе. При дегидрировании ввиду отщепления водорода происходит увеличение объема газов и, следовательно, согласно принципу Ле Шателье, повышению степени превращения благоприятствует низкое давление. Поэтому выбирают давление, близкое к атмосферному, в некоторых случаях процесс осуществляют в вакууме. Вместо применения вакуума иногда удобно разбавлять реакционную массу газом или паром, инертным в условиях реакции, что ведет к снижению парциальных давлений реагентов и росту равновесной степени конверсии. Так как водород смещает равновесие в сторону гидрирования, а другие газы затрудняют выделение целевых продуктов, то на практике часто применяют перегретый водяной пар.

Способность к дегидрированию на оксидных катализаторах уменьшается в ряду:

спирты > амины > алкилбензолы > парафины,

увеличиваясь при удлинении и разветвлении углеродной цепи.

Процессы гидрирования проводят при более низкой температуре. Обычно она колеблется в диапазоне 100–400°C (в зависимости от исходного вещества и применяемого катализатора). В области низких температур равновесие практически полностью смещено в сторону гидрирования, поэтому реакцию можно провести почти при атмосферном давлении. Поскольку при гидрировании происходит уменьшение объема (ввиду поглощения водорода), используют повышенное давление. В промышленной практике берут давление от 1,5–5 до 30–40 МПа. Другой метод повышения равновесной степени конверсии состоит в применении избытка водорода по сравнению со стехиометрическим, что широко используется для гидрирования в газовой фазе. Например, гидрирование бензола при 0,1 МПа, 200 °C и мольном отношении  $C_6H_6:H_2 = 1:3$  даёт равновесную степень конверсии 95,7%, которая при 10-кратном избытке водорода повышается до 99,5%.

По способности к гидрированию разные классы соединений располагаются в следующие ряды:

олефины > ацетилен и его производные > ароматические углеводороды;

альдегиды > кетоны > нитрилы > карбоновые кислоты.

Катализ реакций дегидрирования и гидрирования

Все реакции дегидрирования и гидрирования протекают только в присутствии катализаторов. Применение катализаторов позволяет достичь высокой скорости при сравнительно низкой температуре, что способствует экономии энергии и снижению вероятности развития побочных реакций.

Ввиду обратимости рассматриваемых реакций, дегидрирование и гидрирование могут катализироваться одними и теми же веществами. В качестве катализаторов используют три группы веществ:

– d-металлы VIII группы (железо, кобальт, никель, палладий, платина) и I группы (медь и серебро) в индивидуальном виде и в виде сплавов друг с другом;

– оксиды металлов (MgO, ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.);

– сложные оксидные катализаторы (ZnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO·MoO<sub>3</sub>, CoO·WO<sub>3</sub>, NiO·WO<sub>3</sub>).

Эти вещества обычно наносят на пористые носители и добавляют к ним различные промоторы. Применяют катализаторы в виде порошков, диспергированных в жидкости (редко), и формованные (в виде таблеток, цилиндров и др.). Катализаторы обладают различной активностью и селективностью.

Технология процессов дегидрирования

Из всех процессов дегидрирования назовем основные, имеющие наибольшее промышленное значение:

- дегидрирование алкилароматических соединений с получением стирола,  $\alpha$ -метилстирола, дивинилбензола и др.;
- дегидрирование первичных и вторичных спиртов с получением альдегидов и кетонов;
- дегидрирование парафинов и олефинов с получением олефинов и диеновых углеводов.

#### Дегидрирование алкилароматических соединений

Дегидрирование этих соединений осуществляют в промышленности в больших масштабах для производства стирола и его гомологов из соответствующих алкилбензолов. Наиболее важным продуктом этой группы является стирол. Стирол (винилбензол) представляет собой бесцветную жидкость с очень специфическим запахом. Стирол хорошо полимеризуется под воздействием радикальных инициаторов и при повышенной температуре. Возможна его полимеризация без указанных факторов, а лишь под воздействием света, но протекает она очень медленно. Результатом полимеризации является переход от жидкого стирола к твердому полистиролу.

Полистирол обладает хорошими электроизоляционными свойствами, большой химической стойкостью. Окрашивается в различные цвета самых тончайших оттенков, поэтому используется для изготовления декоративных материалов. Большое применение имеет пенополистирол. Это самый распространенный пенопласт. Используется для изготовления упаковочных материалов, плавающих средств, в качестве тепло- и звукоизоляционного материала при изготовлении строительных конструкций и т. д. Полистирольные пластики по масштабам производства стоят на втором месте после полиолефинов.

$\alpha$ -Метилстирол – второй по значению продукт в рассматриваемом ряду. Получают дегидрированием изопропилбензола. Полимеризуется медленнее стирола, применяется главным образом в производстве синтетического каучука.

Винилтолуол (метилвинилбензол) получают путем дегидрирования этилтолуола. Представляет собой смесь м- и п-изомеров. Винилтолуол имеет значение в связи с необходимостью расширения сырьевой базы (толуол менее дефицитен, чем бензол).

Дивинилбензол (ДВБ) получают дегидрированием диэтилбензола в виде смеси м- и п-изомеров. Используется главным образом в качестве кросс-агента (сшивающего агента) при получении пространственно-сшитых сополимеров.

Равновесие реакций дегидрирования алкилбензолов неблагоприятно для получения целевых продуктов. Поэтому для повышения равновесной степени конверсии процесс ведут при атмосферном давлении и разбавлении углеводорода водяным паром в массовом отношении от 3:1 при получении стирола и  $\alpha$ -метилстирола и до (6–8) : 1 при синтезе ДВБ.

В качестве гетерогенных катализаторов используют главным образом железоксидные, содержащие 55–80%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , от 2 до 28%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 15–35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и некоторые оксидные добавки. Катализатор работает непрерывно в течение 1–2 месяцев, после чего его регенерируют, выжигая кокс воздухом; общий срок службы катализатора 1–2 года. При дегидрировании алкилбензолов образуется ряд побочных продуктов, таких как бензол, толуол (из этилбензола), этилбензол, этилтолуол и др.

Селективность дегидрирования алкилбензолов зависит от температуры, степени разбавления водяным паром и времени контакта. Селективность особенно падает, когда фактическая степень конверсии приближается к равновесной. Разбавление паром увеличивает равновесную степень конверсии и способствует росту селективности.

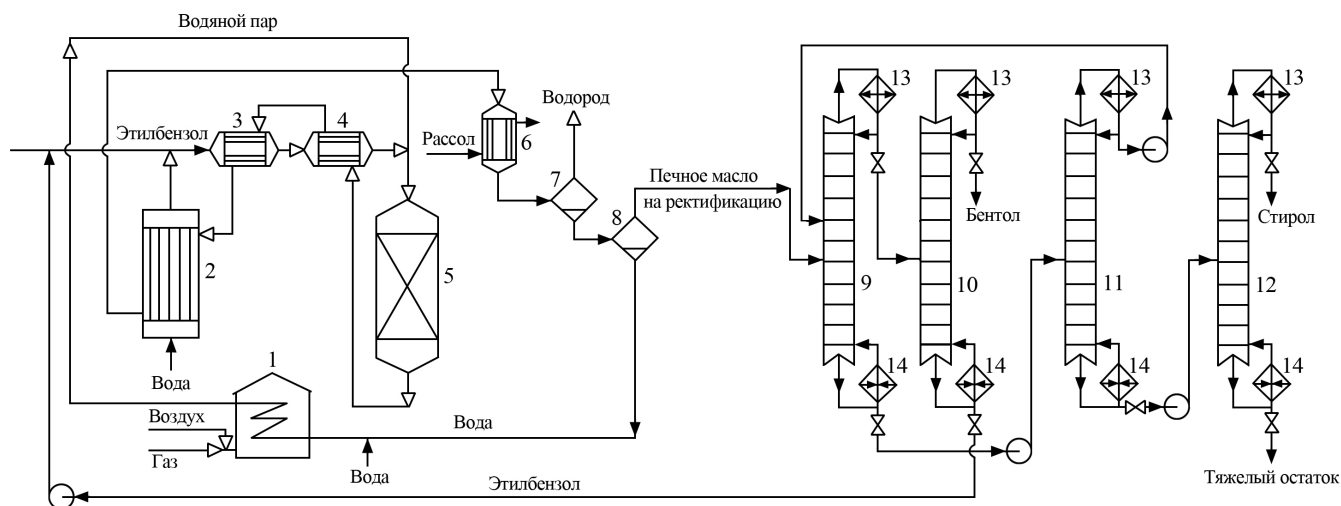
Влияние температуры двоякое: с одной стороны, при ее повышении растет равновесная степень конверсии, но, с другой стороны, становятся более существенными побочные реакции, и происходит закоксовывание катализатора. Исходя из этих соображений определен некоторый оптимум температур: для дегидрирования этилбензола 580–600°C, для более реакционноспособного изопропилбензола 530–550°C, для диэтилбензола 650–670°C. Надлежащий выбор условий процесса и катализатора позволяет достичь селективности до 90%.

Реакционный узел в процессах дегидрирования алкилбензолов может быть выполнен по-разному. Чаще используют аппараты со сплошным неподвижным слоем катализатора, работающие либо в адиабатическом, либо в изотермическом режимах. При использовании адиабатического реактора реакционная смесь подается предварительно нагретой до температуры реакции. Роль

аккумулятора тепла в эндотермической реакции выполняет перегретый водяной пар. Температура на входе в слой катализатора и на выходе из него колеблется соответственно от 600–620 до 540–570°C.

В ряде случаев используют изотермические реакторы (трубчатые печи) типа кожухотрубчатых теплообменников. В них более удобно поддерживать необходимый температурный режим путем подачи теплоносителя в межтрубное пространство. Катализатор находится в трубах реактора. На рис 10.1 представлена технологическая схема производства стирола.

10.1 Технологическая схема производства стирола



Свежий и рециркулирующий этилбензол вместе с небольшим количеством пара подают в испаритель 3 и теплообменник 4, где пары нагреваются горячей реакционной смесью до 520–530°C. Перегретый в трубчатой печи 1 до 700°C водяной пар подается на смешение с парами этилбензола перед входом в реактор 5. Реакционная смесь на выходе из реактора имеет температуру около 560°C. Она отдает свое тепло вначале в теплообменниках 4 и 3 для подогрева этилбензола, затем в котле-утилизаторе 2 для получения технологического пара низкого давления (этот пар служит для испарения и разбавления этилбензола перед теплообменником 3). Реакционные газы после котла-утилизатора 2 охлаждаются в системе холодильников 6 последовательно водой и рассолом, отделяют сепараторе 7 конденсат от газа (в основном водорода), который поступает в линию топливного газа. После этого в сепараторе 8 конденсат разделяют на водную и органическую фазы.

Органическая фаза, называемая печным маслом, содержит стирол, не превращенный этилбензол, бензол, толуол. Она направляется в систему ректификационных колонн с целью выделения стирола с чистотой не менее 99,9%. С целью снижения температуры процесса и недопущения полимеризации стирола в колонне процесс ректификации проводят под вакуумом в присутствии ингибитора (динитрофенола, дифениламина и др.). Водный слой из сепаратора 8 поступает вместе со свежей водой в трубчатую печь и далее – в реактор дегидрирования.

Печное масло поступает в вакуум-ректификационную колонну 9, где от него отгоняют бензол, толуол и большую часть этилбензола. Этот дистиллят в колонне 10 делят на бензолтолуольную фракцию (бентол) и этилбензол, возвращаемый на дегидрирование. Кубовую жидкость колонны 9, содержащую стирол, направляют в вакуум-ректификационную колонну 11, где отгоняют остатки этилбензола вместе с некоторой частью стирола. Эту смесь возвращают на ректификацию в колонну 9. Кубовую жидкость колонны 11 подвергают заключительной ректификации в вакуумной колонне 12. Дистиллятом является стирол 99,8%, удовлетворяющий по качеству требованиям этому мономеру. В кубе колонны остается тяжелый остаток, содержащий полимеры стирола. Из него в двух перегонных кубах (на схеме не изображены) периодически отгоняют более летучие вещества, возвращаемые на ректификацию в колонну 12.

#### Дегидрирование спиртов

Дегидрирование спиртов по своим масштабам стоит на третьем месте после дегидрирования

алкилароматических углеводородов и парафинов. Раньше этим путем получали альдегиды, кетоны, бутadiен по методу Лебедева и некоторые другие продукты. Сейчас, как известно, дивинил получают в основном дегидрированием бутана или бутена, ацетон – кумольным методом, ацетальдегид либо гидратацией ацетилена, либо окислением в определенных условиях этилена. Из кетонов этим методом сейчас получают метилэтилкетон из вторичного бутилового спирта. Большое значение имеет дегидрирование циклогексанола (побочного продукта окисления циклогексана) до циклогексанона в производстве капролактама.

Процессы дегидрирования спиртов можно проводить в изотермических или адиабатических реакторах. В качестве катализаторов используют медь, оксид цинка, серебро и др.

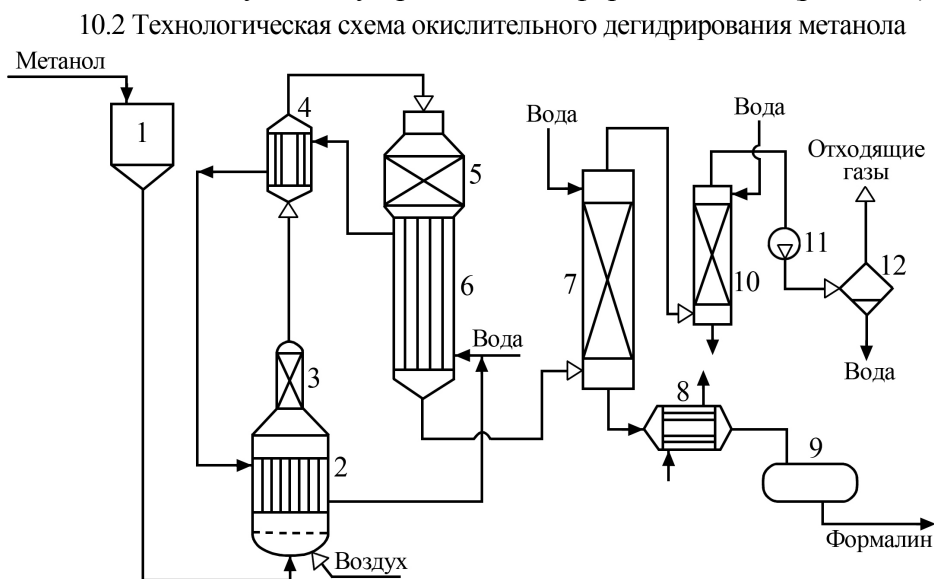
Из процессов дегидрирования спиртов наибольшее практическое значение имеет дегидрирование первичного спирта – метанола с получением крупнотоннажного, чрезвычайно важного продукта – формальдегида. Формальдегид (метаналь, муравьиный альдегид) – бесцветный газ с острым раздражающим запахом. Полимеризуется, особенно при нагревании, с образованием твердого полимера линейного строения (полиоксиметилена, параформа).

Товарный продукт выпускается обычно в виде формалина 37% водного раствора формальдегида. Для предотвращения нежелательной полимеризации в формалине содержится до 10% метанола, являющегося стабилизатором (ингибитором) полимеризации.

В больших количествах формальдегид применяется для производства олигомерных смол путем поликонденсации его с фенолом, карбамидом, анилином, меламином. Используется формальдегид и во многих других синтезах. Принципиально формальдегид может быть получен окислением метана в газовой фазе. Однако достаточная для промышленности селективность процесса по формальдегиду может быть достигнута при очень малой степени окисления метана в недостатке кислорода. В противном случае образовавшийся формальдегид подвергается дальнейшему окислению. По этим причинам процесс прямого окисления метана не нашел широкого промышленного применения.

Основным методом получения формальдегида является окислительное дегидрирование метанола, которое представляет собой гетерогенно-каталитический процесс, протекающий в газовой фазе на твердом катализаторе. Наибольшее распространение имеют железо-молибденовый и серебряный катализаторы. Первый – в виде смеси оксидов, второй – в виде чистого серебра, нанесенного на пемзу. В этом процессе совмещены экзотермическая реакция окисления метанола и эндотермическая реакция его дегидрирования. Соотношение реакций 0,55:0,45 считается оптимальным. Процесс чаще проводят в адиабатических реакторах. Для подавления побочных реакций в исходный метанол вводят до 10% воды. Процесс ведут в недостатке кислорода и температуре 500–600°C, время контакта 0,2 с. В этих условиях выход формальдегида в расчете на пропущенное сырье составляет 80–85% при степени конверсии 85–90%.

Рассмотрим технологическую схему производства формальдегида (рис. 10.2).



Метанол, содержащий около 10% воды, из напорного бака 1 подается в испаритель 2, обогреваемый горячей водой. Сюда же подается очищенный от механических примесей воздух, который барботирует через слой метанола и образует паровоздушную смесь (ПВС) определенного состава (в 1 л ПВС должно содержаться около 0,5 г метанола). Температура в испарителе 48–50°C. ПВС проходит через брызгоуловитель 3, подогреватель 4 и поступает в контактный аппарат 5. Продукты реакции быстро охлаждаются в подконтактном холодильнике 6 для предотвращения нежелательных реакций, и поступают в абсорбер 7, орошаемый водой. Расход воды и режим работы абсорбера должны быть такими, чтобы из куба вытекал формалин 37%-ной концентрации.

Колонна (скруббер) 10 служит для санитарной очистки отходящих газов. После сепаратора 12 газы сбрасываются в атмосферу, а вода поступает в КХЗС и далее на биологическую очистку. Формалин из куба абсорбера 7 проходит холодильник 8 и поступает в сборник формалина 9. В нем содержится не более 10–15% метанола. В редких случаях, когда требуется безметанольный формалин, из сборника 9 он подается на ректификацию для освобождения от метанола.

#### Дегидрирование парафинов и олефинов

Дегидрирование парафинов, олефинов, а именно *n*-бутана, *n*-бутенов, изопентана и изопентенов, имеет важное значение в производстве мономеров для синтетического каучука – бутадиена-1,3 и изопрена.

Бутадиен-1,3 (дивинил)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  – основной мономер для получения синтетических каучуков при сополимеризации со стиролом,  $\alpha$ -метилстиролом, акрилонитрилом. Особо ценные свойства имеет стереорегулярный *цис*-бутадиеновый каучук, получаемый полимеризацией бутадиена в присутствии металлорганических катализаторов Циглера-Натта. В образующемся полимере бутадиен связывается в 1,4-положении с *цис*-расположением водорода при двойной связи.

Большинство этих каучуков имеет общее назначение и используется изготовления автомобильных покрышек и камер, обуви, технических изделий. Бутадиен-нитрильный каучук отличается высокой бензо- и маслостойкостью и применяется для производства изделий специального назначения.

Известно несколько способов получения бутадиена-1,3:

1) выделение бутадиена-1,3 из  $\text{C}_4$ -фракции продуктов пиролиза жидких фракций нефти. Этот способ является самым экономичным;

2) дегидрирование *n*-бутеновой фракции, выделенной из продуктов пиролиза или каталитического крекинга после извлечения бутадиена-1,3 и изобутена. По экономичности этот способ занимает второе место;

3) дегидрирование *n*-бутана, выделенного из попутных газов.

Для получения синтетического каучука изопрен более ценен, чем бутадиен, но его производство сложнее реализовать, чем получение бутадиена-1,3. Кроме бутадиена-1,3 и изопрена, методом дегидрирования частично получают изобутен и высшие олефины.

Дегидрирование парафинов в моноолефины является первой стадией процесса дегидрирования при производстве бутадиена-1,3 и изопрена. При температуре ~600°C процесс ведут без разбавителей при давлении, лишь немного превышающем атмосферное.

При дегидрировании парафинов  $\text{C}_4$ – $\text{C}_5$  образуется смесь изомерных олефинов, так из бутана получают бутен-1, *цис*- и *транс*-бутен-2. Кроме того, получают соответствующие диены, но в небольшом количестве, так как условия реакции термодинамически неблагоприятны для их образования. Побочно протекают крекинг, изомеризация и коксообразование. В продуктах реакции находятся поэтому изомерные парафины (изобутан и *n*-пентан), образуется значительное количество кокса за счёт реакций уплотнения олефинов и диенов и разложения углеводородов на углерод и водород.

Катализаторы дегидрирования парафинов должны быть активными в отношении основной реакции, но не ускорять процессы крекинга, изомеризации, закоксовывания. Лучшими являются оксидные алюмохромовые катализаторы на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащие 10–40%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 2–10% оксидов щелочных металлов ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BeO}$ ); последние служат для нейтрализации кислотных центров  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вызывающих крекинг, изомеризацию. Эти катализаторы чувствительны к влаге, поэтому исходные фракции  $\text{C}_4$ – $\text{C}_5$  не должны содержать более 1 мг водяных паров в 1 м<sup>3</sup>. Повы-



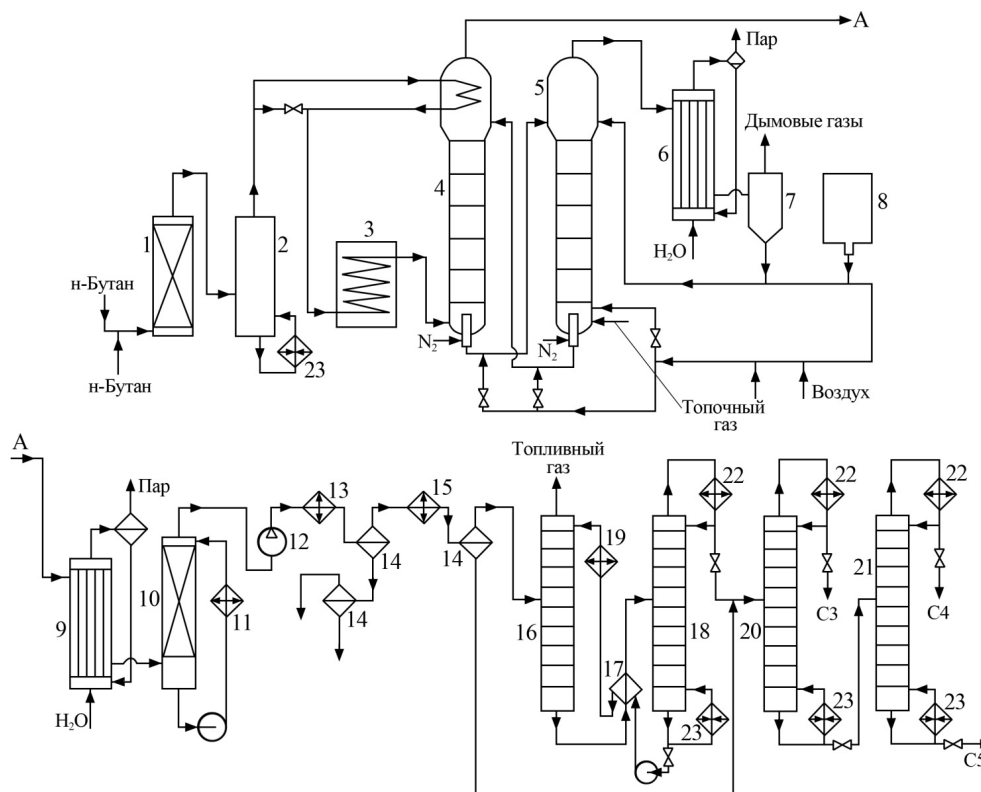
шение температуры ведёт к развитию побочных реакций, оптимальные температуры 560–590°C при дегидрировании н-бутана и 530–560°C при дегидрировании более реакционноспособного изопентана.

Технологический процесс дегидрирования парафинов в соответствующие олефины составляют три основные стадии:

- 1) дегидрирование парафина с регенерацией катализатора;
- 2) выделение бутан-бутеновой (или пентан-пентеновой) фракции из продуктов реакции;
- 3) разделение этой фракции с получением бутенов (или изопентенов).

Технологическая схема дегидрирования бутана в бутен изображена на рис. 10.3.

10.3 Технологическая схема дегидрирования парафинов



Свежий и рециркулирующий н-бутан поступает в осушитель 1, заполненный адсорбентом ( $Al_2O_3$ , цеолиты), далее в испаритель 2. Полученные пары подогреваются в трубчатой печи 3 до 540–550°C и поступают под распределительную решётку реактора 4 на дегидрирование. В нём имеется несколько провальных тарелок, которые делят реакционный объём на секции.

Регенерированный катализатор подают на верхнюю распределительную решётку, и псевдоожиженный слой катализатора и реакционные газы движутся противотоком друг к другу. В верхней части реактора имеется «закалочный» змеевик, где реакционные газы охлаждаются н-бутаном, идущим на дегидрирование. Температура газов снижается (450–500°C), предотвращается их дальнейшее разложение. В циклонах (наверху реактора) из газов улавливают захваченный ими катализатор, который возвращают по трубе в слой катализатора. Тепло горячих газов, выделяющихся при дегидрировании, используют в котле-утилизаторе 9 для получения водяного пара. Затем их дополнительно охлаждают в скруббере 10 циркулирующей через холодильник 11 водой, которая улавливает катализаторную пыль, прошедшую через циклоны.

Закоксованный катализатор с низа реактора 4 стекает по трубе (десорбер), в которой его отдувают от углеводородов азотом. Далее катализатор подхватывается потоком горячего транспортирующего газа (воздух + газы сгорания топлива) и при помощи пневмотранспортера поступает вверх регенератора 5. Последний имеет распределительную и несколько провальных решёток, которые делят его объём на секции. Регенерация осуществляется с псевдоожиженным слоем катализатора при противотоке газа-окислителя, поступающего под нижнюю распределительную решётку регенератора. Поскольку необходимо избегать перегревов, ведущих к дезактивированию

катализатора, проводят регенерацию смесью воздуха с газами сгорания топлива, содержащей только 2–3% (об.) кислорода. При этом оксид хрома всё же частично окисляется в  $\text{CrO}_3$ , и при восстановлении последнего в реакторе образуется вода, вредно влияющая на свойства катализатора. Во избежание этого в десорбер регенератора подают топочный газ, восстанавливающий катализатор, и ещё ниже – азот, отдувающий пары воды и газы сгорания. После этого регенерированный катализатор при 640–650°C подхватывается транспортирующим газом и возвращается в реактор.

Газы регенерации проходят циклоны, расположенные в верхней части регенератора, и их тепло используют в котле-утилизаторе 6, где получается водяной пар. Затем в электрофильтре 7 улавливают захваченный газами катализатор и сбрасывают дымовые газы в атмосферу. Этот катализатор вновь возвращают пневмотранспортером в регенератор. Для восполнения катализатора имеется бункер 8, из которого свежий катализатор стекает по трубе, подхватывается транспортирующим газом и поступает в реактор дегидрирования.

Реакционные газы после скруббера 10 имеют температуру 60°C. Их сжимают в компрессоре 12 до 1,3 МПа и охлаждают водой в холодильнике 13; из конденсата отделяют воду в сепараторе 14. Затем газ дополнительно охлаждают в рассольном холодильнике 15. Несконденсировавшийся газ, состоящий из водорода, СО и низших углеводородов, поступает в абсорбер 16, орошаемый фракцией  $\text{C}_5$ , которая улавливает захваченные газом пары  $\text{C}_4$  и частично  $\text{C}_3$ . Кубовая жидкость этого абсорбера через теплообменник 17 направляется в отпарную колонну 18, в кубе которой собирается фракция  $\text{C}_5$ , направляемая через теплообменник 17 и холодильник 19 на орошение абсорбера 16.

Лёгкий погон колонны 18, углеводородный слой из сепаратора 14 и конденсат из холодильника 15 подвергают ректификации в колоннах 20 и 21. В первой отгоняют углеводороды  $\text{C}_3$ , а во второй – бутан-бутеновую фракцию от высших углеводородов.

Заключительную стадию разделения  $\text{C}_4$ - или  $\text{C}_5$ -фракций нельзя осуществить ректификацией из-за близости температур кипения компонентов смеси. Используют метод экстрактивной дистилляции с водным ацетоном, фурфуролом, ацетонитрилом, N-метилпирролидоном. Особенно эффективны два последних растворителя, в присутствии которых относительная летучесть парафинов значительно выше, чем олефинов и диенов, и парафины можно отделить и вернуть на дегидрирование. Изобутен получают из изобутана так же. В этом случае температура реакции ниже, 550–580°C.

#### Технология процессов гидрирования

Гидрирование углеводородов по  $\text{C}=\text{C}$  связи протекает очень гладко с почти теоретическим выходом. Реакционная способность олефинов зависит от степени замещения атомов водорода, находящихся при двойной связи. Быстрее всех гидрируется этилен и далее активность процесса падает. Диеновые углеводороды с прямой цепью гидрируются быстрее олефинов. Ацетилен гидрируется медленнее олефинов с промежуточным образованием этилена, который легко вытесняется с поверхности катализатора из-за меньшей способности к сорбции и может быть получен в качестве целевого продукта. Селективное гидрирование до олефинов осуществимо при катализе платиной и палладием на носителях, а также при катализе соединениями молибдена, кобальта, никеля.

#### Гидрирование ароматических углеводородов

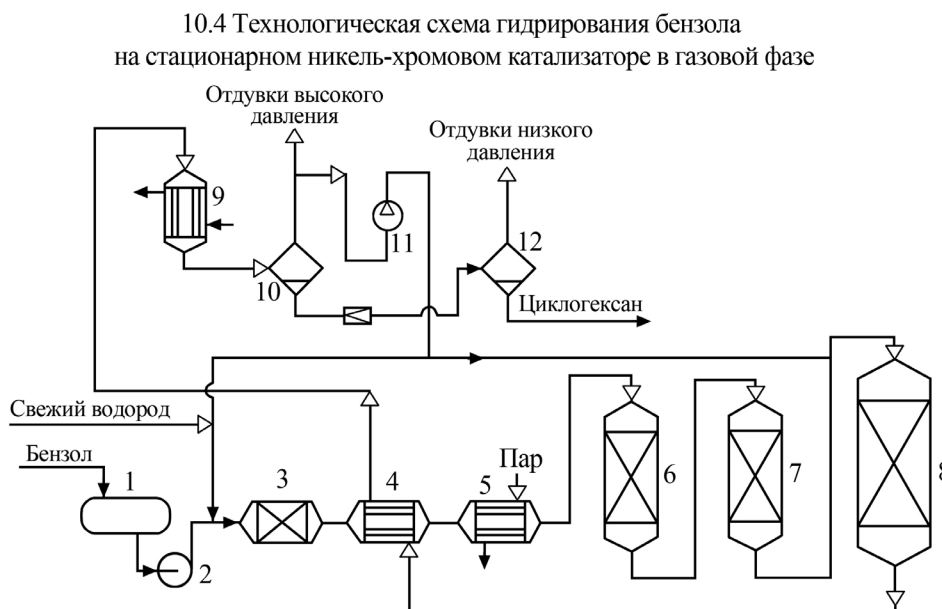
Катализаторами гидрирования  $\text{ArH}$  могут быть все металлы VIII группы, но в промышленности применяют главным образом никель на носителе, например на оксиде хрома(III). Достаточная скорость процесса достигается при 120–200°C, при повышенном давлении (1–5 МПа).

При гидрировании бензола в реакционной массе не обнаруживается циклических олефинов – процесс идет до образования циклогексана. Циклогексан содержится в большинстве нефтей в количестве от 0,3 до 1%. При добыче нефти в России, например 350 млн. т/год, выделением даже части содержащегося в ней ЦГ можно было бы полностью обеспечить потребность промышленности в нем. Однако препятствием для этого является отсутствие эффективного метода его выделения. В настоящее время ЦГ в промышленности получают гидрированием бензола в присутствии катализатора. Никелевые катализаторы на носителе позволяют вести процесс при низких и средних давлениях (0,7–5 МПа) и температуре 150–220°C. Хорошие результаты дает применение пла-

тины на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при давлении 3 МПа и температуре 200–400°C. Могут использоваться также Pd, Mo, W и их соединения. Металлические катализаторы чрезвычайно чувствительны к наличию в бензоле даже небольших количеств соединений серы, вызывающих необратимое их отравление. Поэтому перед подачей бензола на гидрирование производят сероочистку. Допустимое содержание серы для никелевых катализаторов составляет 0,00001%. Очистки бензола от серы можно избежать, если применять так называемые сульфидные катализаторы, содержащие 25%  $\text{WS}_2$ , 5% NiS и 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Процесс в присутствии этого катализатора ведут при давлении 30 МПа и температуре 320–380°C.

В промышленности гидрирование осуществляется в стационарном слое таблетированного катализатора. В интервале давлений 2–6 МПа при температуре 120–150°C содержание циклогексана в гидролизате равно 99,9%, т.е. в этих условиях побочные реакции практически не протекают. При дальнейшем повышении температуры ход процесса нарушается, что связано с разложением адсорбированной на активном центре катализатора молекулы бензола. Вследствие этого катализатор подвергается частичному отравлению, и образование циклогексана замедляется с одновременным образованием в качестве побочного продукта метана. При 350°C гидролизат содержит всего 82% циклогексана. Метан образуется непосредственно при разложении бензола, т.е. циклогексан не является промежуточным продуктом при его образовании.

Технологию гидрирования ароматических углеводородов рассмотрим на примере газофазного гидрирования бензола до циклогексана на никель-хромовом катализаторе (рис. 10.4).



Бензол из емкости 1 насосом 2 подается через угольный фильтр 3 в теплообменник 4. С помощью насоса давление доводится до 6 МПа. Перед теплообменником в бензол подают свежий и рециркулирующий водород. Сырьевая смесь проходит теплообменник 4 и испаритель 5, где нагревается до 110°C и поступает последовательно в три реактора 6, 7 и 8, заполненные таблетированным Ni–Cr катализатором. Процесс протекает адиабатически.

Температура продуктов реакции на выходе из реактора 8 не должна превышать 210°C. На случай повышения температуры предусмотрена подача части циркуляционного газа на вход реактора 8. Мольное соотношение водород:бензол = 10:1.

Продукты реакции из реактора 8 проходят теплообменник 4, где подогревают исходную смесь, конденсатор 9 и поступают в сепаратор высокого давления 10. Непрореагировавший водород компрессором 11 подается на вход теплообменника 4 для смешения со свежим водородом. Часть циркуляционного газа отводится для поддержания концентрации водорода в гидрирующем газе не менее 75%. Циклогексан с примесями из сепаратора 10 сбрасывает давление до атмосферного и поступает в сепаратор низкого давления 12. Растворенные газы, десорбирующиеся при сбрасывании давления, отводятся в виде отдувок низкого давления, а циклогексан с содержанием основного продукта не менее 99,6% выводится из системы в виде товарного продукта.

## Процессы окисления

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

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

Реакции окисления протекают по радикально-цепному механизму:

- скорость окисления сильно увеличивается под действием соединений, легко распадающихся в условиях реакции на свободные радикалы (инициаторов);
- окисление в жидкой фазе стимулируется светом;
- наблюдается эффект фотохимического последействия, при котором после отключения источника света реакция продолжается еще некоторый период (время развития цепи);
- окисление стимулируется ионизирующим излучением ( $\alpha$ -частицы, рентгеновские лучи и т. д.);
- при добавках небольших количеств ингибиторов скорость цепного окисления резко затормаживается. Это связано с тем, что молекула ингибитора вступает в реакцию со свободными радикалами, снижая тем самым скорость процесса.

Гидропероксиды легко разлагаются благодаря наличию в них связи О–О, энергия разрыва которой составляет всего 7–8 кДж/моль.

В случае окисления *n*-парафинов образуются вторичные гидропероксиды, которые при разложении дают вторичные спирты и кетоны. Дальнейшее окисление спиртов и кетонов протекает по ослабленным С–Н-связям с промежуточным образованием соответствующих гидропероксидов.

Непредельные углеводороды окисляются с большой легкостью благодаря наличию ослабленных С–Н связей в  $\alpha$ -положении к двойной связи.

Окислению также подвергаются ароматические углеводороды. При этом ароматические углеводороды, лишенные боковых цепей, окисляются лишь при высоких температурах в присутствии специфических катализаторов. Окисление замещенных ароматических углеводородов идет в боковую цепь и требует более низких температур. Из толуола легко образуется бензойная кислота.

В качестве окислителя во многих случаях используют кислород воздуха. Реакция окисления кислородом воздуха имеет ряд преимуществ: доступность и дешевизна окислителя, мягкие условия, малая коррозионная активность по отношению к аппаратуре. Существенным недостатком является низкая селективность процессов. Так, при окислении парафинов наряду с кислотами образуются бифункциональные производные (дикетоны, кетоспирты и др.), сложные эфиры и другие побочные продукты. Для повышения селективности применяют каталитические системы, в том числе содержащие соединения металлов переменной валентности, и другие окисляющие агенты. К ним относятся азотная кислота, перманганат калия, хромовая смесь, пероксид водорода и др. Хорошими окислителями являются органические пероксиды и гидропероксиды.

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

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

Окисление в жидкой фазе по сравнению с газофазным характеризуется рядом преимуществ:

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

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

#### Окисление парафиновых углеводородов

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

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

СЖК в промышленности разделяют на фракции. Выход отдельных фракций кислот зависит от состава и строения парафинов, применяемого катализатора, условий окисления. Фракция  $C_5$ – $C_6$  в виде бутиловых и этиловых эфиров используется в парфюмерии, на основе натриевых солей этих кислот готовят смазки, обладающие низкой температурой застывания, ингибиторы коррозии. Из фракции  $C_6$ – $C_8$  получают первичные спирты, на основе которых готовят пластификаторы для пластмасс. Фракция  $C_{10}$ – $C_{16}$  применяется в лакокрасочной промышленности. Более широкая фракция  $C_{10}$ – $C_{20}$  предназначена для мыловарения и получения первичных спиртов, на основе которых производят синтетические моющие средства. При этом фракцию  $C_{10}$ – $C_{16}$  используют для получения туалетного мыла, а фракцию  $C_{17}$ – $C_{20}$  – хозяйственного.

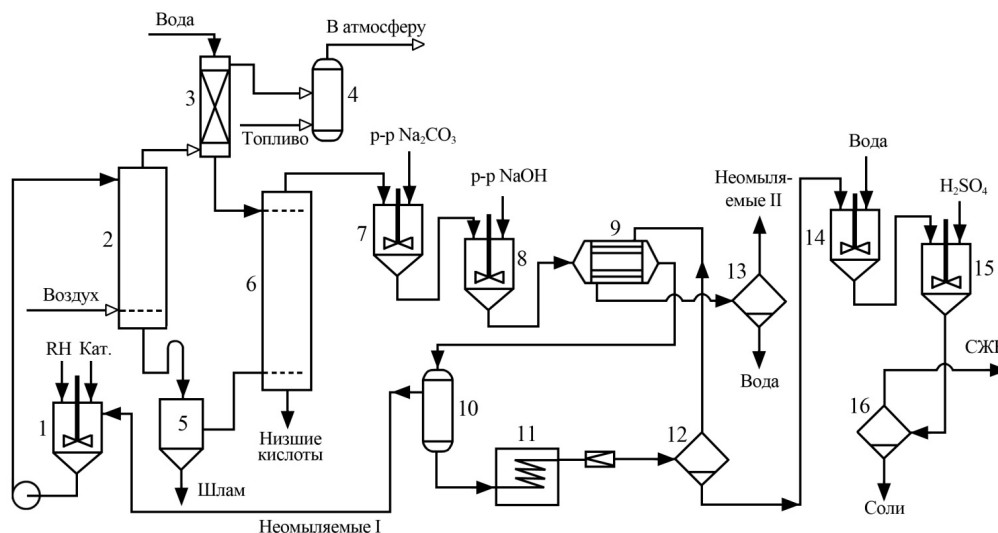
Сырьем для промышленного получения СЖК является очищенный нефтяной белый парафин. Кроме твердого парафина, имеющего температуру плавления  $52$ – $64^\circ\text{C}$ , применяют более мягкие парафины с температурой плавления  $40$ – $48^\circ\text{C}$ , а также жидкие с температурой плавления  $24$ –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

Согласно механизму окисления, в молекуле *n*-парафина окисляются в основном вторичные С–Н-связи; образующийся вторичный пероксидный радикал отрывает атом водорода от молекулы исходного парафина, превращаясь в гидропероксид. Возможна и внутримолекулярная изомеризация. Наиболее легко отрывается атом водорода в  $\beta$ - и  $\gamma$ -положениях к пероксидной группе. Внутримолекулярные реакции могут приводить к образованию продуктов непосредственно из пероксидных радикалов, минуя стадию образования гидропероксида. Именно таким путем образуется до 80% карбоновых кислот при некатализируемом процессе и 55–65% при катализируемом окислении парафинов.

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

Скорость жидкофазного окисления зависит не только от температуры, но и от концентрации катализатора, парциального давления кислорода, скорости газа-окислителя и др. От перечисленных факторов зависит и состав продуктов реакции. С учетом этого был разработан процесс жидкофазного окисления парафинов со следующими показателями: глубина окисления не более 30–35% с рециклом; в начале процесса поддерживают температуру  $125$ – $130^\circ\text{C}$ , а затем снижают до  $105$ – $110^\circ\text{C}$ ; окисление ведут при атмосферном давлении, барботируя воздух через большое количество мелких отверстий. Применение избытка воздуха способствует интенсивной турбулизации реакционной массы. Продолжительность окисления парафинов в этих условиях 15–20 часов. Технологическая схема процесса получения СЖК представлена на рис. 11.1.

### 11.1 Технологическая схема производства СЖК окислением твердых парафинов



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

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

В промывочной колонне 6 водой, вытекающей из колонны 3, отмывают оксидат от низших водорастворимых кислот. Затем его обрабатывают водным раствором соды в омылителе 7, переводя свободные кислоты в натриевые соли. В омылителе 8 водным раствором щелочи проводят гидролиз сложных эфиров. Омыление трудно гидролизуемых веществ завершается в теплообменнике 9 и под давлением 2 МПа в автоклаве 10 при 180°C. В автоклаве отделяют водный раствор солей карбоновых кислот от Неомыляемых I, которые возвращают на приготовление исходной шихты. Мыло из автоклава 10 еще содержит Неомыляемые I. Их отгоняют при высокой температуре с целью улучшения качества кислот. Для этого мыло нагревают в трубчатой печи 11 до 320–340°C, отделяют пары летучих веществ в сепараторе 12 и возвращают их в теплообменник 9. После конденсации паров в теплообменнике 9 конденсат разделяют в сепараторе 13 на водную и органическую фазы. Органическая фаза представляет собой так называемые Неомыляемые II. Она возвращается на окисление или поступает на выделение из нее спиртов.

Мыло из сепаратора 12 смешивают с водой в аппарате 14, обрабатывают серной кислотой в аппарате 15 и в сепараторе 16 отделяют свободные кислоты от солей. Соли сбрасывают в КХЗС или каким-либо образом утилизируют, а свободные кислоты направляют на ректификацию с отбором фракции C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>–C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>–C<sub>16</sub> и C<sub>17</sub>–C<sub>20</sub>.

#### Окисление олефинов

Окисление олефинов имеет свои особенности, связанные с влиянием на ход процесса двойной связи. Механизм жидкофазного окисления непредельных соединений во многом аналогичен радикально-цепному механизму окисления парафинов. Первичное присоединение кислорода происходит в α-положение к двойной связи, что объясняется легкостью отрыва атома водорода именно в этом положении. Первичными молекулярными продуктами являются аллильные гидропероксиды. Пероксидные радикалы способны не только отрывать атомы водорода от субстрата (реакция замещения), но и присоединяться по двойной связи (реакция присоединения).

При окислении пероксидные радикалы подвергаются изомеризации и мономолекулярному распаду, в результате чего образуются муравьиный и уксусный альдегиды. Альдегиды образуются также в результате присоединения кислорода по месту двойной связи с распадом циклического гидропероксида. В свою очередь альдегиды с большой скоростью окисляются в кислоты.

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

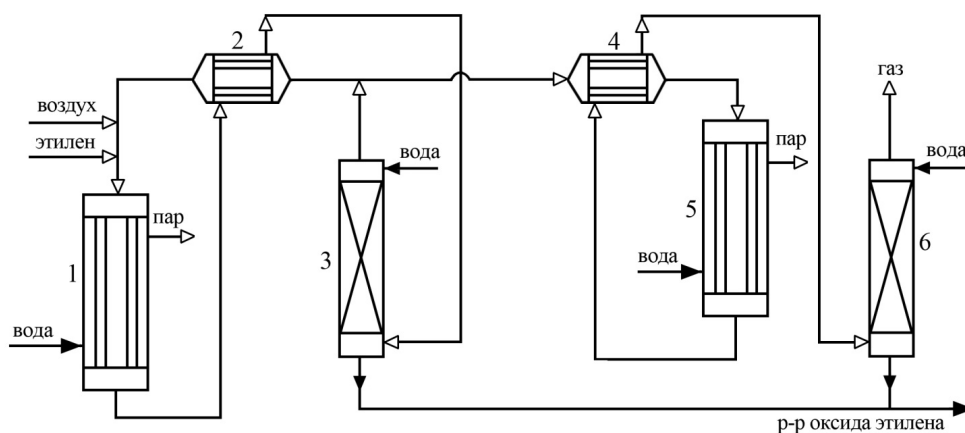
Продукты окисления олефинов широко применяются в промышленности органического синтеза в качестве полупродуктов и в производстве полимерных материалов. Наибольшее распространение получили производства оксида этилена, оксида пропилена, акролеина и метакролеина, акриловой и метакриловой кислот.

В качестве примера рассмотрим технологию получения оксида этилена. Оксид этилена является одним из важнейших промежуточных продуктов органического синтеза. Его производят в крупных масштабах и широко применяют для синтеза этиленгликоля, этаноламинов и др. Селективным катализатором этого процесса является серебро, осажденное на различных носителях (пемза, силикагель, оксид алюминия, карбид кремния). В качестве активаторов для катализаторов, повышающих селективность процесса, используют сурьму, висмут, гидроксид бария. Оптимальный диапазон температур 220–280°C. Снижение температуры повышает селективность, но уменьшает производительность катализатора. Процесс ведут под давлением 1–3 МПа в трубчатых реакторах со стационарным слоем катализатора.

Принципиально окисление этилена можно проводить воздухом или молекулярным кислородом. В промышленности используют оба способа. Рассмотрим один из способов – окисление этилена более дешевым окислителем – воздухом. Технологическая схема производства приведена на рис. 11.2.

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

11.2 Технологическая схема производства оксида этилена окислением воздухом



Свежий воздух и этилен перед подачей в реактор 1 смешивают с циркулирующим газом, который предварительно подогревают в теплообменнике 2 реакционной смесью, выходящей из реактора 1. Реакционный газ, содержащий 1,5% (об.) оксида этилена, после охлаждения направляют в абсорбер первой ступени 3, где оксид этилена поглощается водой. На выходе из абсорбера газ разделяют на два потока: основную часть возвращают на первую ступень окисления, остаток через теплообменник 4 идет на доокисление в реактор второй ступени 5. Газ второй ступени окисления охлаждают в теплообменнике 4 и направляют в абсорбер второй ступени 6, где также поглощается оксид этилена водой. Выходящий из абсорбера газ сбрасывают в атмосферу, а водные растворы оксида этилена с примесями  $\text{CO}_2$  из абсорберов 3 и 6 объединяют и выделяют из них чистый продукт. Суммарная конверсия этилена в этом процессе составляет около 90%, селективность – около 65%.

#### Окисление ароматических углеводородов

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

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

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

Ацетон (диметилкетон) используют в различных отраслях промышленности в качестве растворителя, в том числе в производстве лаков и эмалей, в синтезе ряда химических продуктов.

Способ совместного получения фенола и ацетона кумольным методом как по капитальным затратам, так и по эксплуатационным расходам гораздо экономичнее всех известных методов, поэтому он нашел широкое применение во всех наиболее развитых странах мира.

Производство включает следующие технологические стадии:

- алкилирование бензола пропиленом с получением изопропилбензола (ИПБ);
- окисление ИПБ в гидропероксид;
- выделение гидропероксида ИПБ;
- кислотное разложение гидропероксида до фенола и ацетона;
- выделение целевых продуктов.

В ИПБ окисление идет по третичной С–Н связи, реакционная способность которой повышается из-за наличия в  $\alpha$ -положении бензольного кольца. ИПБ легко окисляется уже при низких температурах. Важнейшей особенностью окисления является высокий выход гидропероксида. Процесс протекает в жидкой фазе при температуре 70–80°C по радикально-цепному механизму без вырожденного разветвления, так как образующийся гидропероксид достаточно устойчив в этих условиях. Чтобы низкотемпературное окисление происходило с заметной скоростью, необходимо применять инициаторы или облучение ультрафиолетовым светом. При более высоких температурах гидропероксид способен распадаться на свободные радикалы, и окисление протекает как процесс с вырожденным разветвлением, в результате чего образуется диметилфенилкарбинол. Среди продуктов окисления обнаружен также ацетофенон.

В ходе окисления в небольших количествах образуются формальдегид и муравьиная кислота, а также  $\alpha$ -метилстирол, его димер, кумилфенол и смолы. Чтобы уменьшить выход побочных продуктов, реакцию ведут до глубины окисления 25–30% при возможно более низкой температуре. На окисление ИПБ значительное влияние оказывает его чистота и pH среды. Скорость реакции в кислой среде снижается. В щелочной среде основным продуктом окисления кроме гидропероксида является диметилфенилкарбинол.

Соли Mn, Co, Cr, Cu и других переходных металлов значительно ускоряют реакцию окисления ИПБ. Следующей после окисления химической стадией является разложение гидропероксида. Распад гидропероксида под действием кислотных катализаторов протекает по ионному механизму. Образующийся ион изомеризуется с миграцией фенильной группы к кислородному атому с последующими превращениями, в результате которых получают фенол и ацетон.

В кинетическом отношении кислотное разложение характеризуется очень высокой скоростью. Практически полное превращение в присутствии около 1% серной кислоты (по отношению к гидропероксиду) при 50–60°C достигается за 2–3 мин. Реакция тормозится водой и ускоряется образующимся фенолом. Важное значение имеет эффективный отвод большого количества тепла, выделяющегося в ходе этого процесса (2080 кДж на 1 кг гидропероксида).

В стирольном варианте химизм включает следующие реакции:

- окисление этилбензола в гидропероксид;
- эпоксидование пропилена гидропероксидом с получением метилфенилкарбинола и оксида пропилена;

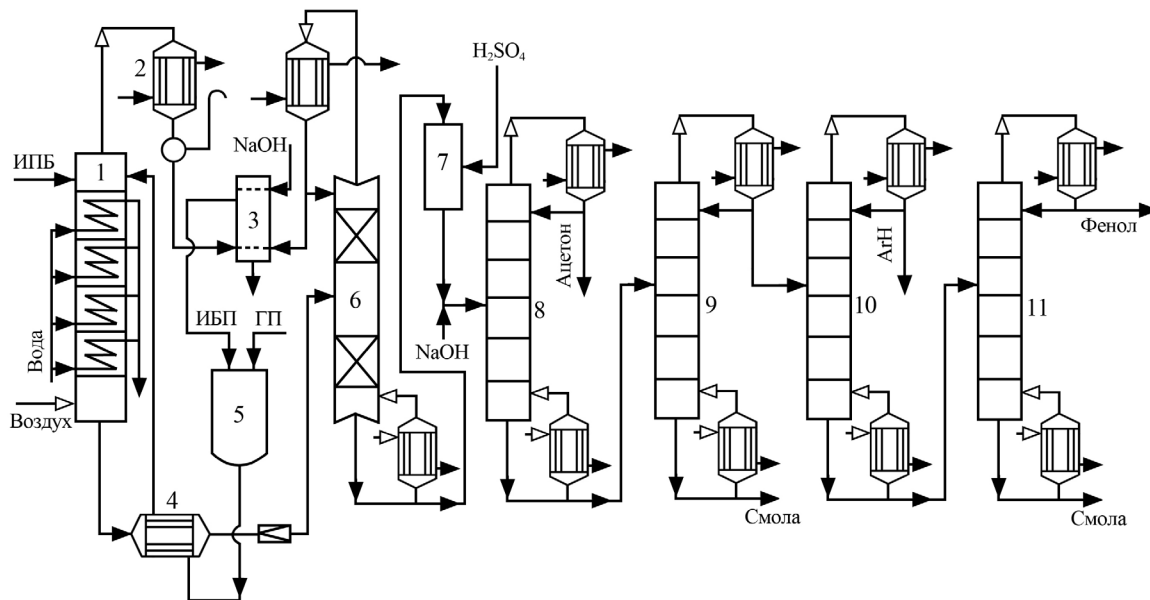


– дегидратация метилфенилкарбинола в стирол.

### Технология процессов окисления алкилароматических углеводородов

Для получения алкилароматических гидропероксидов используют реакторы типа тарельчатой барботажной колонны с противотоком жидкости и газа и отводом тепла с помощью внутренних змеевиков. Окисление ведут воздухом под давлением 0,3–0,5 МПа. Рассмотрим в качестве примера технологию производства фенола и ацетона кумольным методом. Технологическая схема совместного получения фенола и ацетона приведена на рис. 11.3.

11.3 Технологическая схема кумольного метода получения фенола



Окисление проводят в колонне 1. Температурный режим колонны – на верхней тарелке от 120°C, в кубе до 105°C. Воздух, очищенный от механических примесей, предварительно подогревают и подают в нижнюю часть колонны под давлением 0,4 МПа.

Свежий и оборотный ИПБ, к которому добавляют гидропероксид, инициирующий окисление, из сборника 5 проходит подогреватель 4 и подается на верхнюю тарелку реактора. Воздух, барботируя через слой жидкости, увлекает за собой пары ИПБ и летучих побочных продуктов (муравьиной кислоты, формальдегида), которые конденсируются в холодильнике 2. Избыточный воздух выводят в атмосферу, а конденсат отмывают от муравьиной кислоты и формальдегида щелочью в промывателе-сепараторе 3. Углеводородный слой сливают в сборник 5, а водный слой вновь возвращают на промывку, частично отводят.

Оксидат в нижней части колонны окисления содержит около 30% гидропероксида ИПБ. Выходя из реактора, он отдает свое тепло изопропилбензолу в теплообменнике 4, дросселируется и поступает на вакуум-ректификацию для концентрирования гидропероксида.

Отгонку ИПБ ведут в насадочной колонне 6. Применение вакуума обусловлено термической нестабильностью гидропероксида. Часть сконденсировавшегося ИПБ возвращается в качестве флегмы, остальное количество выводят в сепаратор 3, промывают щелочью и вновь направляют на окисление. Кубовая жидкость колонны 6 содержит 70–75% гидропероксида, побочные продукты и остатки ИПБ. Путем дополнительной ректификации (на схеме не показано) концентрацию гидропероксида повышают до 88–92% и направляют на стадию кислотного разложения в узел 7.

Заключительная стадия состоит из нескольких ступеней ректификации. В колонне 8 при атмосферном давлении отгоняют ацетон. Затем при пониженном давлении в колонне 9 отделяют основные продукты от смол; в колонне 10 отгоняют α-метилстирол и остатки ИПБ. В колонне 11 в виде дистиллята отгоняют фенол, а кубовая жидкость содержит фенольную смолу.

### Технология процессов окисления незамещенных ароматических углеводородов

Среди этих процессов наибольшее практическое значение получило производство фталевого ангидрида из нафталина и малеинового ангидрида из бензола.

Важнейшей областью применения фталевого ангидрида является производство алкидных

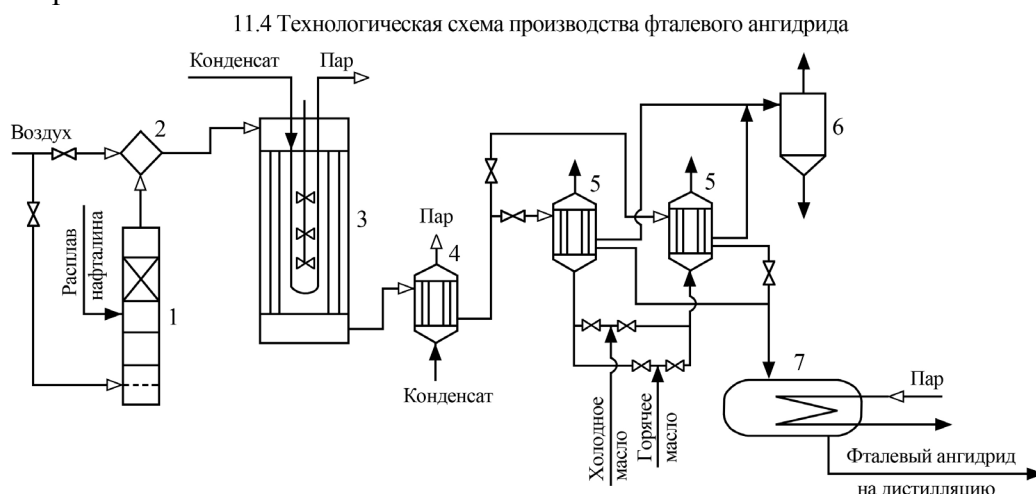
полимеров поликонденсацией с глицерином и другими многоатомными спиртами. Эфиры фталевой кислоты со спиртами C<sub>4</sub>–C<sub>8</sub> широко используются как репелленты и как пластификаторы для полимерных материалов. Малеиновый ангидрид применяют для производства ненасыщенных полиэфигов. Основным методом его получения состоит в парофазном окислении бензола кислородом воздуха.

Типичным катализатором указанных реакций является пятиоксид ванадия. Более селективные катализаторы были получены на основе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в сочетании с добавками (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MoO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) в присутствии промоторов на различных носителях (силикагель, оксид алюминия). Основной из побочных реакций является полное окисление углеводорода до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Другими побочными продуктами при окислении нафталина являются нафтохинон, бензойная кислота и малеиновый ангидрид.

Реакции окисления незамещенных ароматических углеводородов наиболее экзотермичны среди других процессов окисления, с учетом полного окисления для их проведения требуется 4–6 моль кислорода на 1 моль углеводорода. Это делает необходимым применение большого избытка воздуха (от 1:75 до 1:130).

Процесс чаще проводят в трубчатых реакторах со стационарным слоем катализатора. Для охлаждения в межтрубное пространство подается расплав солей (по 50% NaNO<sub>2</sub> и KNO<sub>3</sub>).

Технологический процесс рассмотрим на примере окисления нафталина. Он включает стадии приготовления углеводородо-воздушной смеси, окисления, улавливания продуктов из реакционных газов, их выделения и очистки. Технологическая схема парофазного окисления нафталина изображена на рис. 11.4.



Расплавленный нафталин с температурой около 100°C подают насосом на колпачковую тарелку испарителя 1, с которой он стекает в его нижнюю часть. Туда же поступает примерно десятая часть общего количества воздуха, необходимого для окисления. Этот воздух предварительно подогревается и, барботируя через расплавленный нафталин, насыщается его парами. В смесителе 2 смесь разбавляется остальным количеством воздуха до концентрации нафталина около 35 г/м<sup>3</sup> и направляется в контактный аппарат 3. Для улучшения теплопередачи трубы реактора имеют небольшой диаметр (25 мм). Паровоздушная смесь движется по трубам сверху вниз, и при температуре 370–450°C протекает реакция окисления. Выделяющееся тепло отводится расплавом солей, заполняющим межтрубное пространство. С целью улучшения теплопередачи расплав перемешивается мешалкой. Для охлаждения расплава в центральные трубы, незаполненные катализатором, подают водный конденсат, за счет испарения которого генерируется пар высокого давления. При такой конструкции реактора нет необходимости в дополнительном холодильнике для охлаждения расплава и его циркуляции.

Контактные газы, выходящие из реактора, попадают в холодильник 4, выполняющий функции котла-утилизатора. Газы охлаждаются путем подачи в межтрубное пространство водного конденсата до 160–170°C, генерируя водяной пар. Последующую конденсацию фталевого ангидрида осуществляют с помощью двух попеременно работающих масляных конденсаторов 5, имеющих ребристые трубы, по которым циркулирует масло. Фталевый ангидрид конденсируется, охлажда-

ется и его кристаллы отлагаются на поверхности труб. После этого поток газа переключают на другой конденсатор, а в первый подают горячее масло для расплавления фталевого ангидрида, стекающего в сборник 7. Мелкие частицы фталевого ангидрида, унесенные газом, улавливаются в циклоне 6, после чего газ промывают водой и сбрасывают в атмосферу. Сырой фталевый ангидрид содержит примеси нафтохинона, малеинового ангидрида и смол. Для очистки (на схеме не показано) его обрабатывают небольшим количеством серной кислоты, которую затем нейтрализуют. Очистку нафталина проводят в системе из двух вакуум-ректификационных колонн. В первой отгоняют более летучие вещества, а из второй в качестве дистиллята выводят чистый фталевый ангидрид. Лёгкий погон из первой колонны и тяжёлый кубовый остаток второй колонны сжигают. Остаточный газ дожигают в печи.

### Процессы алкилирования

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

#### Классификация реакций алкилирования

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

– С-алкилирование; алкилирование по атому углерода состоит в замещении на алкильную группу атома водорода, находящегося при углеродном атоме. К этому замещению способны парафины, но наиболее характерно алкилирование для ароматических соединений (реакция Фриделя–Крафтса).

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

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

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

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

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

#### Алкилирующие агенты и катализаторы

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

– ненасыщенные соединения (олефины, ацетилен), у которых при взаимодействии происходит разрыв  $\pi$ -связи между атомами углерода;

– хлорпроизводные углеводородов с достаточно подвижным атомом галогена;

– спирты и оксиды олефинов, у которых при алкилировании разрывается углерод-кислородная связь.

Олефины имеют наиболее важное значение в качестве алкилирующих агентов ввиду их высокой реакционной способности и доступности. Они используются при С-алкилировании парафинов и ароматических углеводородов. Алкилирование протекает по ионному механизму через промежуточное образование карбокатиона и катализируется протонными и апротонными кислотами. Реакционная способность олефинов определяется их склонностью к образованию ионов карбония. Это означает, что удлинение и разветвление цепи углеродных атомов в олефине значительно повышает его способность к алкилированию.

Хлорпроизводные углеводородов являются алкилирующими агентами более широкого спектра действия, чем олефины, поскольку способны к С-, О- и N-алкилированию. Применение хлор-

производных рационально для тех процессов, в которых их невозможно заменить олефинами или когда хлорпроизводные дешевле и доступнее олефинов. Алкилирование хлорпроизводными может протекать по электрофильному, нуклеофильному и свободнорадикальному механизмам.

Механизм электрофильного замещения характерен главным образом для алкилирования по атому углерода. В отличие от олефинов реакции алкилирования хлорпроизводными катализируются только апротонными кислотами. Реакционная способность хлористых алкилов зависит от поляризации связи C–Cl и повышается при удлинении и разветвлении алкильной группы.

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

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

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

#### Алкилирование ароматических углеводородов

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

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

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

третичный > вторичный > первичный

Поэтому при использовании олефинов в качестве алкилирующих агентов только из этилена образуется первичный карбкатион, из пропилена и н-бутилена образуются вторичные карбкатионы, а из изобутилена – третичный ион карбония.

Влияние строения ароматического соединения в реакциях алкилирования аналогично другим реакциям электрофильного замещения: электронодонорные заместители повышают активность ароматического кольца и направляют новые заместители, в том числе и алкильные группы, в о- и п-положения. Однако реакции алкилирования отличаются сравнительно малой чувствительностью к электронодонорным заместителям. По сравнению с бензолом скорость алкилирования его гомологов возрастает незначительно.

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

В процессах алкилирования имеют место последовательные реакции, приводящие к образованию ди- и триалкилпроизводных. Частично они могут использоваться. Например, диэтилбензол, побочно образующийся в производстве этилбензола, применяется для получения дивинилбензола. Основная часть полиалкилпроизводных подвергается dealкилированию с целью повышения выхода моноалкилпроизводных. Так, в производстве этилбензола за счет dealкилирования удается увеличить выход целевого продукта примерно на 7%.

Побочные реакции. Кроме образования полиалкилбензолов при алкилировании нежелатель-

ны смолообразование, деструкция алкильных групп и полимеризация олефинов. Смолообразование состоит в получении конденсированных ароматических соединений с высокой температурой кипения. Из подобных продуктов при алкилировании бензола обнаружены диарилалканы, диарилолефины и др. При алкилировании нафталина получается больше смолы, и в ней найдены ди-нафтил и другие вещества с конденсированными циклами. Смолообразование становится особенно существенным при повышении температуры.

Эти же условия ведут к деструкции алкильных групп и побочному образованию алкилбензолов с более короткой алкильной группой. Так, при реакции с пропиленом побочно получается этилбензол, с этиленом – толуол и т.д. Особенно заметна такая деструкция при алкилировании алкилгалогенидами и олефинами с достаточно длинной углеродной цепью.

Образование полимеров происходит в результате последовательного взаимодействия карбокатиона с олефином. Полимеры имеют небольшую молекулярную массу, и их образование подавляется избытком ароматического углеводорода при снижении концентрации олефина в жидкой фазе.

Кинетика процесса. Реакция алкилирования с активным комплексом хлорида алюминия идет очень быстро, сильно ускоряется при механическом перемешивании или интенсивном барботировании газообразных олефинов через реакционную массу. Ее скорость повышается при росте давления, но мало зависит от температуры, имея низкую энергию активации. Лимитирующей является стадия диффузии олефина через пограничную пленку каталитического комплекса хлорида алюминия, в которой протекают все реакции. В отличие от этого, переалкилирование идет значительно медленнее и существенно ускоряется при повышении температуры, так как имеет энергию активации ~ 63 кДж/моль.

Обе реакции замедляются при постепенном дезактивировании катализатора, но особенно сильно падает скорость переалкилирования. В результате в реакционной смеси будет накапливаться значительное количество полиалкилбензолов, не успевающих вступить в реакцию переалкилирования. Во избежание этого приходится ограничивать подачу реагентов, и возможность интенсификации процесса лимитируется медленной реакцией переалкилирования.

На дезактивирование катализатора влияет, кроме примесей, накопление некоторых побочных продуктов алкилирования, способных прочно связывать  $AlCl_3$  или образовывать стабильные  $\sigma$ -комплексы, с трудом отдающие свой протон молекуле олефина. Такими веществами при низкой температуре, когда переалкилирование идет медленно, являются полиалкилбензолы, а при высокой температуре – полициклические ароматические соединения и смолы. В результате оказывается, что оптимальные производительность и расход катализатора при получении этил- и изопропилбензола достигаются при некоторой средней температуре (~ 100°C), когда переалкилирование протекает уже достаточно быстро, но полициклических веществ, дезактивирующих катализатор, получается еще мало. При синтезе соединений с более длинной алкильной группой выбор температуры лимитируется побочной реакцией деструкции, а при получении алкилнафталинов – процессами конденсации и осмоления. В этих случаях ее оптимум равен 30–50°C, причем при алкилировании нафталина селективность можно дополнительно повысить применением растворителя.

#### Технология алкилирования ароматических углеводородов

К наиболее крупнотоннажным продуктам этого класса относятся этилбензол и изопропилбензол. Практическое значение этилбензола состоит главным образом в дальнейшем превращении в стирол путем дегидрирования. Из стирола получают полистирол и различные сополимеры (с акрилонитрилом, бутадиеном, дивинилбензолом).

Одно из направлений использования изопропилбензола (ИПБ) – высокооктановая добавка к моторному топливу. Путем дегидрирования из изопропилбензола получают  $\alpha$ -метилстирол. Окислением изопропилбензола до гидропероксида с последующим кислотным расщеплением получают ценные продукты – фенол и ацетон.

Рассмотрим технологию алкилирования на примере производства изопропилбензола на твердом фосфорнокислотном катализаторе, содержащем 75% пирофосфорной кислоты, нанесенной на оксид алюминия или силикагель. Смесь бензола и пропан-пропиленовой фракции при мольном соотношении пропилен:бензол = 1:(4–6) пропускается через слой катализатора при тем-

пературе 200 °С и давлении 2,8–4,2 МПа. Катализатор работает 700–800 ч, после чего теряет свою активность и заменяется свежим.

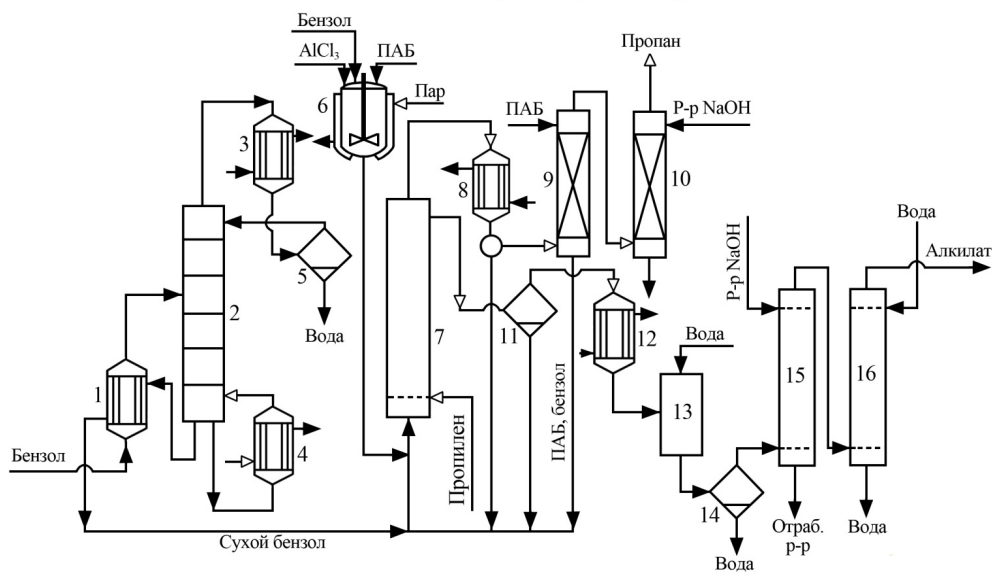
При использовании фосфорно-кислотных катализаторов в производстве изопропилбензола в качестве побочных продуктов образуются димеры и некоторое количество тримеров пропилена, кипящих при более высокой температуре. Это позволяет легко проводить очистку ИПБ ректификацией. В настоящее время примерно 90% мирового производства ИПБ осуществляется именно на фосфорно-кислотном катализаторе. На отечественных заводах пока наибольшее значение имеет процесс алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия. Достоинством этого катализатора являются отсутствие олефинов в товарном ИПБ и возможность деалкилирования побочно образующихся полиалкилбензолов, что позволяет увеличивать выход целевого продукта.

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

Процесс протекает в алкиляторе. Он представляет собой пустотелый аппарат колонного типа, снабженный барботажным устройством для перемешивания реагентов. Поскольку среда коррозионная, реактор футерован графитовыми плитами. Реакция экзотермическая; отвод тепла осуществляется за счет испарения части бензола, выходящего из алкилятора вместе с отходящими газами. Алкилирование ведут при давлении до 0,5 МПа и температуре 90–130°С. Следует заметить, что процесс алкилирования с достаточной скоростью идет уже при 35–40°С, а повышенная температура необходима для увеличения скорости деалкилирования полиалкилбензолов.

Технологическая схема получения ИПБ алкилированием бензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия представлена на рис. 12.1.

12.1 Технологическая схема производства изопропилбензола



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

Отходящие из алкилятора газы, содержащие пары бензола, проходят холодильный конденсатор 8, где большая часть бензола конденсируется и возвращается в алкилятор, затем поступают в скруббер 9 на промывку полиалкилбензолами, которые извлекают остатки паров бензо-

ла и тоже возвращаются в алкилатор. Газ из скруббера 9, содержащий преимущественно пропан, нейтрализуют в колонне 10 раствором щелочи, промывают водой и направляют по своему назначению.

Алкилат через боковой перелив выводится из верхней части реактора 7 и поступает в сепаратор-отстойник 11, где отделяется от механически увлеченного тяжелого катализаторного слоя, который возвращается в реактор. Алкилат после разделения проходит холодильник 12 и поступает в емкость 13, где катализаторный комплекс, растворенный в алкилате, разлагается водой. Смесь воды и алкилата разделяется в сепараторе-отстойнике 14. Вода сливается в КХЗС, а алкилат нейтрализуется раствором щелочи в аппарате 15, промывается водой в колонне 16 и направляется на ректификацию.

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

Производство этилбензола в присутствии хлористого алюминия осуществляется по аналогичной схеме.

### Алкилирование парафинов

Этот процесс предназначен для синтеза высокооктановых моторных топлив. В этой связи представляет интерес производство высокооктанового продукта – изооктана, являющегося эталонным топливом, и получаемого методом алкилирования изобутана изобутиленом. Алкилирование парафинов олефинами является равновесным экзотермическим процессом. С понижением температуры равновесие смещается вправо, и при 100°C и ниже реакция становится необратимой. Именно в таких условиях процесс каталитического алкилирования изопарафинов и осуществляют в промышленности.

Катализаторами алкилирования парафинов олефинами могут служить те же вещества кислотного типа, что и для алкилирования ароматических соединений, – хлорид алюминия, безводный фторид водорода, серная кислота (последнюю используют чаще всего). Из парафинов к каталитическому алкилированию способны только изопарафины, имеющие третичный атом углерода. Олефины могут быть различными (даже этилен), но обычно применяют н-бутены, алкилирующие изобутан с образованием углеводородов C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>.

Строение продуктов, образующихся при каталитическом алкилировании изопарафинов, обычно не соответствует ожидаемому из структуры исходных веществ. Причина состоит в особенностях механизма реакции, осложненной процессами изомеризации. Вторичный карбокатион, образовавшийся из н-олефина, менее стабилен, чем третичный, вследствие чего происходит быстрый обмен гидрид-иона с изопарафином, причем образующийся трет-бутилкатион взаимодействует далее с исходным олефином. Получившийся карбокатион склонен к внутримолекулярным перегруппировкам, сопровождающимся миграцией водорода и метильных групп. Эти карбокатионы взаимодействуют с изобутаном, в результате чего получают углеводород C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> и третбутилкатион, обеспечивающий протекание ионно-цепного процесса. Состав изомеров зависит как от стабильности промежуточных карбокатионов, так и от скорости их обменной реакции с изобутаном.

Так происходят последовательно-параллельные реакции алкилирования, причем, чтобы подавить образование высших углеводородов, необходим избыток изопарафина по отношению к олефину. В получаемых алкилатах обнаружены низшие и высшие парафины с числом атомов углерода, не кратным их числу в исходных реагентах. Так, при алкилировании изобутана бутенами алкилат содержит 6–10% углеводородов C<sub>5</sub>–C<sub>7</sub> и 5–10% углеводородов C<sub>9</sub> и высших. Очевидно, они могут появиться только в результате деструктивных процессов, которым способствует повышение температуры.

Еще одна побочная реакция – это катионная полимеризация олефина, при которой получают низкомолекулярные ненасыщенные полимеры, несколько ухудшающие качество алкилата и ведущие к повышенному расходу катализатора.

Применение избытка изопарафина подавляет все побочные реакции и положительно влияет на выход алкилата, содержание в нем целевой фракции, ее октановое число и расход катализатора. Чрезмерный избыток изопарафина ведет к повышению экономических затрат на его регенерацию.

Оптимальным оказался избыток, соответствующий мольному отношению изопарафин : олефин в исходной смеси от 4:1 до 6:1. Значительный избыток изобутана предопределяет рециркуляцию большей его части, что приводит к возрастанию эксплуатационных расходов на циркуляцию и охлаждение, увеличению размеров основных аппаратов. Большое значение имеет интенсивность перемешивания углеводородной фазы и катализатора, так как их взаимная растворимость очень мала.

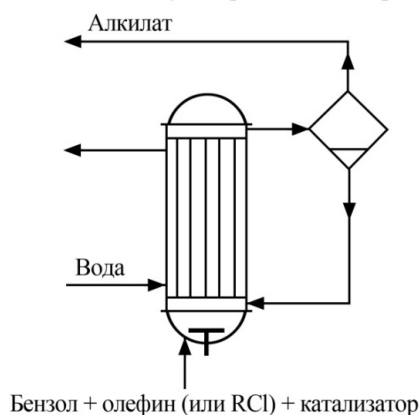
Термодинамически алкилирование – низкотемпературный процесс. Температуру алкилирования выбирают такой, чтобы максимально подавлялись побочные реакции деструкции и полимеризации, но сохранялась достаточно высокая скорость процесса. При катализе серной кислотой проводят реакцию при 0–10°C, а с безводным фторидом водорода – при 20–30°C. Алкилирование изобутана этиленом в присутствии AlCl<sub>3</sub> проводят при 50–60°C. Давление в реакторе-алкиляторе выбирают с таким расчетом, чтобы все углеводородное сырье находилось в жидкой фазе. На практике в промышленных реакторах оно составляет 0,3–1,2 МПа.

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

#### Технология алкилирования парафинов

В промышленности чаще всего реализуется процесс алкилирования изобутана с целью получения изооктана. Возможно в качестве сырья использование бутан-бутиленовой фракции крекинг-газов, очищенной от бутадиена. Реакционная масса представляет собой двухфазную систему, которую эмульгируют с помощью мешалок. При использовании серной кислоты лучшие результаты получаются с 98–100%-ной кислотой. В ходе процесса она разбавляется водой, присутствующей в исходных продуктах. Минимально допустимой считается концентрация 88–90%, поэтому часть кислоты выводят из системы, заменяя ее свежей. Суммарный расход кислоты с учетом ее циркуляции составляет 5–7 кг на 100 л алкилата. Избыточный катализатор отделяют от углеводородов в сепараторе и возвращают на реакцию.

12.2 Реакционный узел процесса алкилирования



Для проведения процесса применяют аппараты двух типов, различающиеся способом отвода тепла. Один способ предусматривает охлаждение реакционной смеси через теплообменную поверхность с помощью жидкого аммиака или пропана, другой – охлаждение смеси частичным ее испарением. Первый тип алкилятора (рис. 12.2) представляет собой трубчатый реактор, в нижней части которого имеется быстросходная мешалка, эмульгирующая реакционную массу. Исходные реагенты и каталитический комплекс поступают в нижнюю часть реактора, а образующаяся эмульсия поднимается вверх между охлаждающими трубами, в которых происходит испарение жидкого аммиака (пропана). Далее пары направляют на холодильную установку, где они снова

превращаются в жидкость.

Другой тип алкиляторов представляет собой горизонтальный цилиндрический секционированный аппарат (рис. 12.3, аппарат 1). Первые 3–5 секций снабжены мешалками. Серная кислота и изобутан поступают в первую секцию, образуемая эмульсия перетекает через вертикальные перегородки из одной секции в другую. Бутилен подводится отдельно в каждую секцию с мешалкой. Две последние секции предназначены для отстоя и отвода катализатора и продуктов реакции (алкилата).

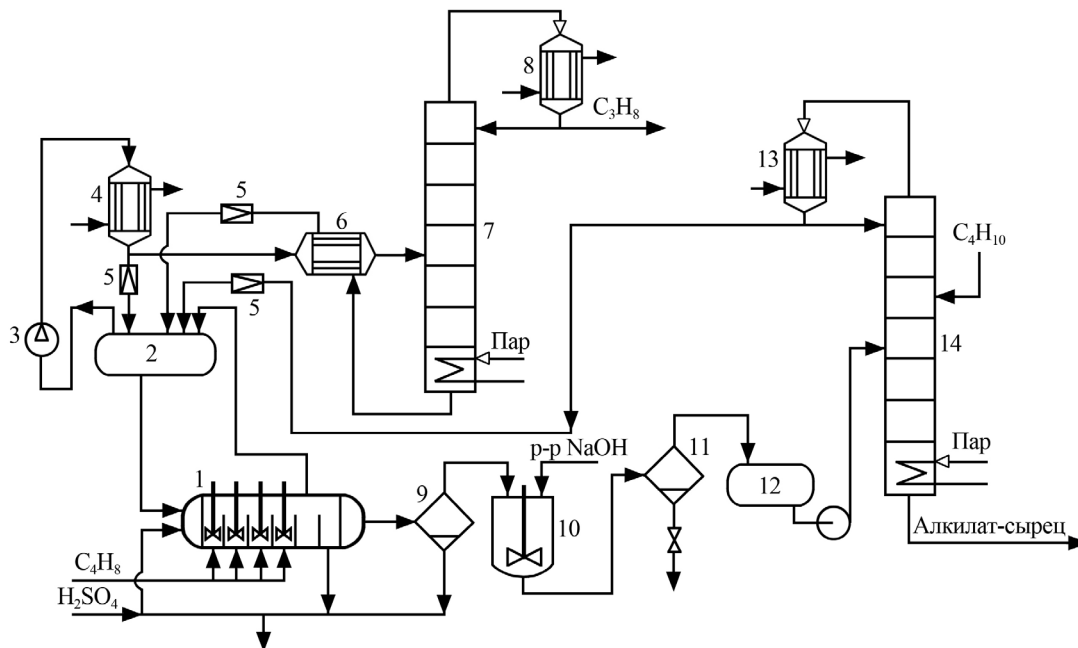
Технологическая схема алкилирования изобутана н-бутиленом представлена на рис. 12.3.

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



в емкость 2 на разделение. Оттуда жидкий изобутан возвращается в алкилатор, завершая холодильный цикл.

### 12.3 Технологическая схема получения изооктана алкилированием изобутана



При непрерывной работе установки в изобутане накапливается пропан, образующийся в результате деструкции углеводородов и присутствующий в небольшом количестве в исходных углеводородных фракциях. Поэтому в изобутановый холодильный цикл включен депропанизатор – ректификационная колонна 7 с дефлегматором 8. В качестве питания в колонну 7 подается часть циркулирующего изобутана из холодильника 6, а очищенный от пропана изобутан после редуцирования возвращается в емкость 2.

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

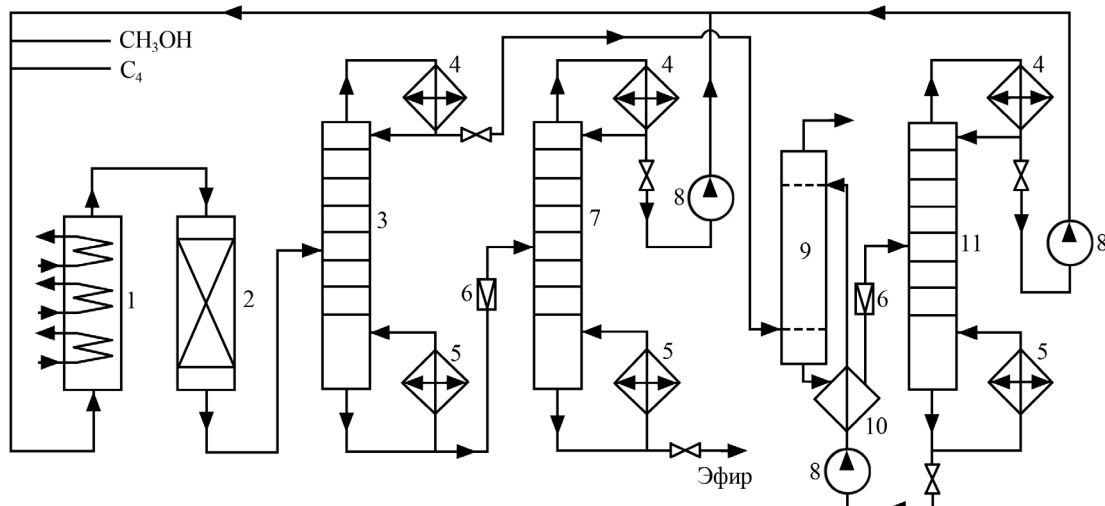
Первой стадией переработки является отгонка избыточного изобутана, осуществляемая в ректификационной колонне 14 с конденсатором-дефлегматором 13. Чтобы для конденсации изобутана можно было использовать наиболее дешевый хладагент – воду, давление в колонне поддерживают около 0,6 МПа. В нее же подают свежую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

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

### О-алкилирование

О-алкилирование олефинами имеет важное значение для синтеза третбутилметилового эфира – высокооктанового компонента моторных топлив. Его получают из метанола и изобутена при кислотном катализе реакции. Реакция протекает с выделением тепла, а ее равновесие смещается вправо при повышении давления и снижении температуры. Наиболее эффективными катализаторами являются катионообменные смолы при 50–100°C. При этом в качестве сырья можно использовать бутеновые фракции, освобожденные только от бутадиена-1,3, поскольку в описанных условиях н-бутены не способны к реакции с метанолом. Технологическая схема производства третбутилметилового эфира представлена на рис. 12.4.

#### 12.4 Технологическая схема производства трет-бутилметилового эфира



Бутеновую фракцию, очищенную от бутадиена-1,3, свежий метанол и его рецикл подают в систему, состоящую из двух последовательных колонных реакторов 1 и 2. В первом имеется подвижный слой катализатора (катионита) и производится охлаждение водой, во втором реакция протекает без охлаждения со стационарным слоем катионита. Реакционная масса поступает в ректификационную колонну 3, снабженную дефлегматором 4 и кипятильником 5. В ней отделяется легкая фракция (углеводороды  $C_4$  с небольшим количеством метанола) от более тяжелой (трет-бутилметилловый эфир с основной частью метанола).

Тяжелую фракцию подают в ректификационную колонну 7, из куба которой выходит товарный трет-бутилметилловый эфир, а метанол с верха колонны возвращается на реакцию. Легкая фракция после колонны 3 промывается водой в экстракционной колонне 9, где из углеводородов  $C_4$  удаляются остатки метанола. Во фракции  $C_4$  еще находится немного воды и побочно образующегося диметилового эфира, которые удаляются при дополнительной ректификации, не показанной на схеме.

Экстракт метанола с низа колонны 9 подогревается в теплообменнике 10, в колонне 11 из него отгоняют метанол, возвращаемый на синтез. Вода с низа колонны 11 охлаждается в теплообменнике 10 за счет холодного экстракта колонны 9 и подается в верхнюю часть последней на экстракцию метанола. Синтез ведут при некотором избытке метанола по отношению к изобутену, чтобы получить фракцию  $C_4$ , содержащую бутаны и н-бутены с минимальной примесью изобутена.

### Процессы галогенирования

Галогенированием называется процесс введения в органические соединения атомов галогенов. В зависимости от вида галогена различают реакции фторирования, хлорирования, бромирования и йодирования. Галогенирование, в основном хлорирование, широко применяется в промышленности. Бромирование имеет меньшее значение, это в первую очередь связано со значительно более высокой стоимостью брома и его дефицитом. Реакция йодирования практически не используется. Определенное значение приобрели фторароматические соединения, но прямое фторирование ароматических соединений из-за слишком большой активности фтора (тепловой эффект реакции 428 кДж/моль) трудно осуществимо, поэтому фторзамещенные обычно получают нуклеофильным замещением атома хлора или замещением diazonиевой группы.

Галогенированием получают:

1. Хлорорганические промежуточные продукты (1,2-дихлорэтан, хлоргидрины, алкилхлориды).
2. Хлор- и фторорганические мономеры (винилхлорид, винилиденхлорид, тетрафторэтилен, гексафторпропилен).
3. Хлорорганические растворители (дихлорметан, трихлорметан, тетрахлорметан, 1, 2-дихлорэтан, три- и тетрахлорэтилены).

4. Хлор- и броморганические пестициды: гексахлорциклогексан, хлорофос, дихлофос, хлорпроизводные кислот и фенолов.

5. Хлорфторпроизводные метана и этана – фреоны, используемые в холодильной технике.

6. Перхлоруглероды, являющиеся смазочными маслами и гидравлическими жидкостями.

Процессы галогенирования протекают путем замещения различных атомов (или функциональных групп) на атомы галогенов, а также присоединением галогенов и галогеноводородов по ненасыщенным связям органических соединений. Из реакций замещения промышленное применение имеют главным образом замещение атомов водорода, гидроксильных групп на галогены и одних атомов галогена на другие (например, Cl на F). Замещение атомов водорода на галоген может происходить при насыщенном и ненасыщенном атоме углерода и в ароматическом ядре.

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

Реакции галогенирования заметно отличаются друг от друга по энергетическим характеристикам, что необходимо учитывать при осуществлении этих процессов. Значения тепловых эффектов реакций приведены в таблице. Тепловые эффекты уменьшаются в ряду:  $F > Cl > Br > I$ . Особое место занимают процессы фторирования и йодирования. Действие фтора на органические соединения сопровождается очень большим выделением тепла, превышающим энергии разрыва связей C–C и C–H, и если не принять особых мер, то прямое фторирование углеводородов приведет к их глубокому разложению. Этим фторирование значительно отличается от других реакций галогенирования.

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

#### Галогенирующие агенты

Галогенирующими агентами рассматриваемых процессов являются свободные галогены и галогеноводороды. Все галогены растворимы в органических растворителях, что очень важно для проведения процесса – он протекает в гомогенных условиях. Галогены имеют резкий удушливый запах, сильно раздражают слизистые оболочки дыхательных путей. Особенно агрессивен фтор, который разлагает даже воду.

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

Вследствие высокой токсичности галогенирующих агентов предъявляются повышенные требования к герметичности оборудования и вентиляции цехов; на рабочих местах должны находиться противогазы и средства для оказания первой помощи. Галогены, особенно фтор и хлор, могут образовывать взрывоопасные смеси с углеводородами. В этом случае фтор и хлор ведут себя подобно кислороду.

Многие галогенпроизводные также достаточно токсичны. Они влияют на центральную нервную систему, оказывают угнетающее действие. Некоторые хлорпроизводные раздражают слизистые оболочки (хлористый бензил, хлорангидриды кислот, хлорацетон) и кожу (хлористый бензил, монохлоруксусная кислота), а также обладают удушающим действием (фосген).

Взрывоопасность процессов галогенирования обусловлена тем, что галогенпроизводные, как и углеводороды, образуют взрывоопасные смеси с воздухом. При увеличении числа атомов гало-

гена в молекуле галогенпроизводных взрывоопасность их уменьшается, а четыреххлористый углерод вообще не горит. Обеспечение взрывобезопасности при галогенировании имеет существенное значение для выбора технологических условий и аппаратного оформления процессов.

Все процессы галогенирования по их механизму делят на две группы: радикально-цепные и ионно-каталитические.

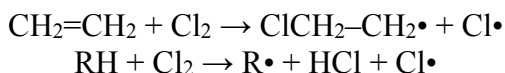
### Радикально-цепное хлорирование Химизм и теоретические основы процесса

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

Зарождение цепи

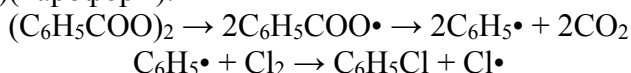
1. При термическом хлорировании в газовой фазе оно достигается расщеплением молекулы хлора под влиянием высокой температуры с участием стенки или насадки, которые за счет хемосорбции облегчают разрыв связи Cl–Cl:  $\text{Cl}_2 + \text{стенка} \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{Clадс}$ .

2. Иногда термическое хлорирование происходит при умеренных температурах (100–200°C), не достаточных для разрыва связи хлор-хлор. Вероятно, имеет место так называемое индуцированное хлорирование, когда радикалы образуются при взаимодействии хлора с органическим веществом:

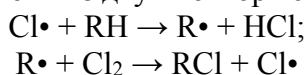


3. При фотохимическом хлорировании расщепление молекулы хлора достигается за счет поглощения кванта энергии например:  $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}\cdot$

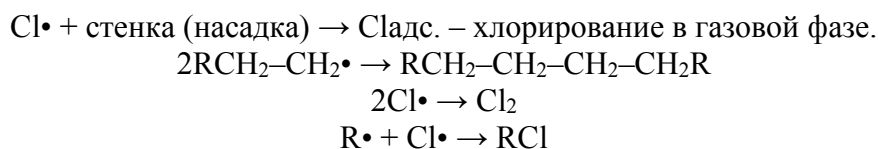
4. При химическом иницировании добавляют инициаторы, то есть вещества, способные разлагаться на свободные радикалы при умеренных температурах, чаще всего пероксид бензоила и 2,2'-азо-бис(изобутиронитрил)(пароформ):



Продолжение цепи протекает под действием радикалов хлора, образующихся при зарождении цепи. При замещении звено цепи состоит из двух повторяющихся элементарных реакций:



Обрыв цепи



Обрыв цепи может происходить на различных ингибиторах (фенолы, соединения серы, кислород).

При радикально-цепном хлорировании необходимо применять чистые вещества с минимальным количеством примесей, способных ингибировать процесс.

Способами интенсификации процессов являются:

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

При хлорировании парафиновых углеводородов состав продуктов зависит от направления атаки реагента. К метану и этану это не относится, а начиная с пропана, получают изомеры, и чем длиннее и разветвленнее молекула углеводорода, тем больше количество изомеров. Состав изомеров определяется относительной подвижностью различных атомов водорода. Реакционная способность атомов водорода зависит от того, при каком углеродном атоме он находится – первичном, вторичном или третичном, и изменяется в последовательности третичный > вторичный > первичный. Реакционная способность атомов водорода, связанных с тем же атомом углерода, что и хлор, не меняется. Например, реакционная способность атома водорода в группах –CH<sub>2</sub>Cl и –CH<sub>3</sub> одинакова. Атомы водорода при соседнем углеродном атоме, связанным с хлором, т. е. в α-

положении, сильно дезактивируются, причем чем выше температура, тем больше дезактивация. В  $\beta$ -положении дезактивирующее влияние сказывается меньше и быстро падает далее по цепи по мере удаления от атома хлора. Поэтому, например, при хлорировании этилхлорида преимущественно получается 1,1-дихлорэтан.

Для процессов хлорирования характерна последовательность реакций замещения. Путем последовательного введения атома хлора в молекулу метана получают четыреххлористый углерод. Такими же последовательными превращениями из этана можно получить гексахлорэтан.

#### Технология хлорирования парафинов

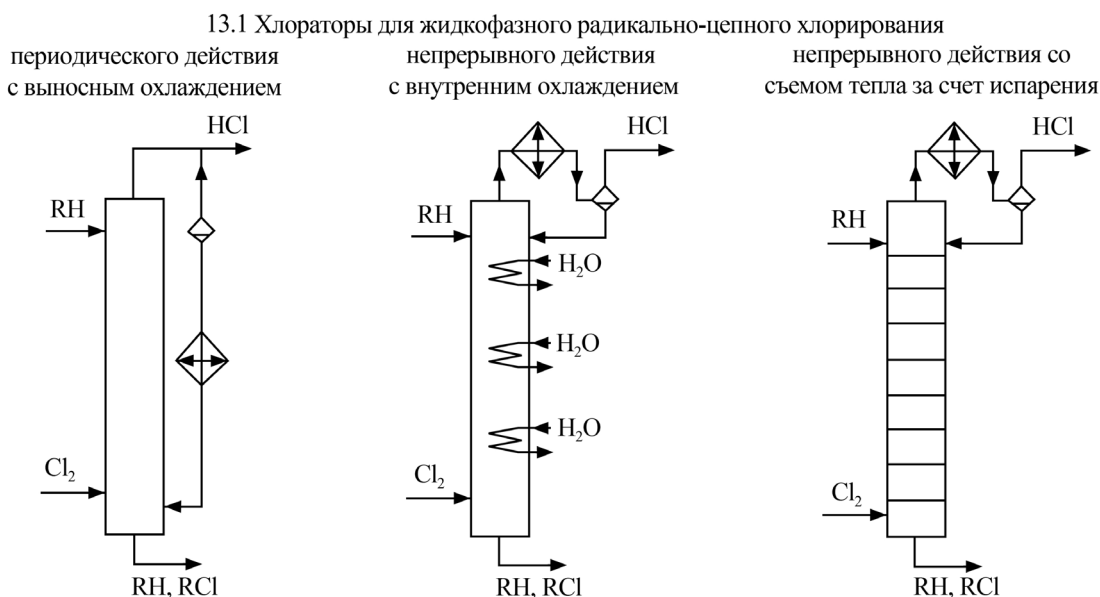
Процессы хлорирования парафинов и их галогенопроизводных разделяют на две группы: жидкофазные и газофазные. Преимущество первых состоит в проведении процесса при умеренных температурах (от 40 до 100–150°C) и легкости отвода тепла благодаря высоким коэффициентам теплоотдачи от жидкости к стенке аппарата. К недостаткам можно отнести дополнительные затраты на инициатор или облучение. Выбор жидкофазного метода более оправдан в случае термической нестабильности хлорпроизводных, способных дегидрохлорироваться при повышенных температурах. Кроме того, жидкофазное хлорирование предпочтительно в случае введения более чем 2-3 атомов хлора в молекулу, когда высокий тепловой эффект процесса не позволяет провести его в газовой фазе из-за низких коэффициентов теплоотдачи. Тем не менее, в промышленности применяют оба процесса.

#### Жидкофазное хлорирование

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

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

Реакционный узел может быть и периодическим, и непрерывно действующим.



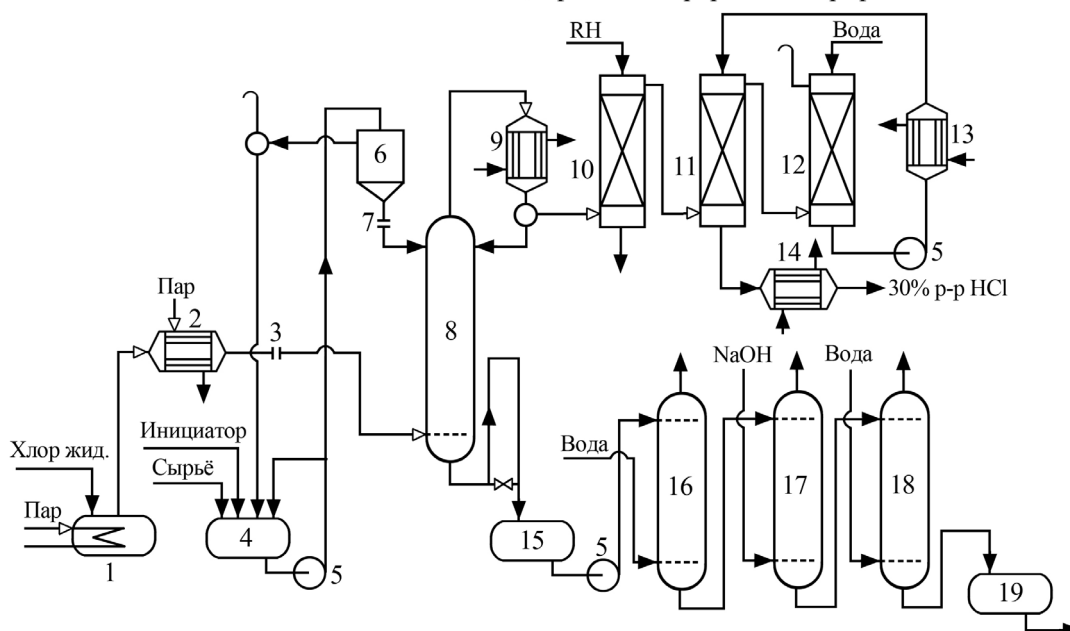
Хлораторы для жидкофазного радикально-цепного хлорирования (рис. 13.1). Первый (тип а) предназначен для периодических процессов и представляет собой барботажную пустотелую колонну с выносным охлаждением. Циркуляция реакционной массы через холодильник осуществляется

ется принудительно (при помощи насоса) или за счет естественной циркуляции (под влиянием разности плотностей относительно горячей и наполненной пузырьками газа жидкости в колонне и более холодной и не содержащей газа жидкости в циркуляционном контуре). Непрерывный вариант реактора с выносным охлаждением (тип а) мало пригоден ввиду сильного перемешивания смеси и снижения селективности.

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

При хлорировании низкокипящих веществ (1,1- и 1,2-дихлорэтаны) (тип в) выделяющееся тепло можно отводить за счет испарения этих веществ в токе хлористого водорода. В этом случае внутреннее охлаждение оказывается ненужным, и эту роль принимает на себя обратный холодильник. Для проведения процессов хлорирования используют, как правило, колонные аппараты барботажного типа. Необходимое требование ко всей аппаратуре – защита ее от коррозии. Рассмотрим технологическую схему непрерывного процесса жидкофазного хлорирования (рис. 13.2).

13.2 Технологическая схема жидкофазного хлорирования парафинов



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

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

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

Обработка отходящих газов. Выходящий из реактора 8 газ состоит в основном из хлористого водорода и захваченных им паров органических, в том числе и хлорорганических, веществ. Пары органики конденсируются в обратном холодильнике 9 и возвращаются в реактор. Несконденсировавшаяся органика и хлористый водород из разделительного сосуда последовательно проходят три насадочные колонны. В насадочном абсорбере 10 происходит орошение каким-либо органическим растворителем, оставшаяся часть органики поглощается и выводится в виде раствора из нижней части колонны. Газ поступает в скруббер 11, орошаемый разбавленной соляной кислотой, которая

подается из скруббера 12. В нем поглощается основная часть хлористого водорода, в результате чего из куба колонны 11 вытекает 30% соляная кислота. Она охлаждается в холодильнике 14 и выводится из системы на потребление. Газ с остатками хлористого водорода из верхней части скруббера 11 направляется в скруббер 12, орошаемый водой. Из нижней части колонны 12 вытекает 3–5% соляная кислота, которая охлаждается в холодильнике 13 и подается в скруббер 11.

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

#### Хлорирование ненасыщенных соединений

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

В зависимости от температуры соотношение продуктов меняется. Образованию продукта присоединения благоприятствует более низкая температура, а продукту замещения – более высокая. С повышением температуры возрастает доля процесса замещения, и при 500°C этот процесс становится преобладающим.

Хлорирование олефинов путем замещения, как и хлорирование парафиновых углеводородов, является последовательнопараллельной реакцией, при которой атомы водорода могут замещаться один за другим. Хлорирование олефинов путем присоединения протекает преимущественно в газовой фазе по радикально-цепному механизму.

#### Газофазное хлорирование

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

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

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

Хлорирование в газовой фазе всегда осуществляют при атмосферном давлении и непрерывно, пропуская смесь реагентов через хлоратор. Важная операция – смешение компонентов (исходных веществ) обеспечивает мгновенную гомогенизацию смеси. Для этого служат специальные смесители, в которых происходит интенсивное завихрение и перемешивание смеси.

Процессы газофазного хлорирования проводят обычно в адиабатических реакторах. Конструкция может быть самой разнообразной, вплоть до предельно простой керамической трубы, например в случае быстрых реакций – при получении хлористого аллила. В хлораторе с псевдоожиженным слоем твердого зернистого катализатора, в качестве которого используют активированный уголь, хлорирование метана и этана можно проводить при температуре 350–400°C. Недостатком этого типа хлоратора является значительное продольное перемешивание, в результате че-

го имеет место «проскок» – отдельные объемы реагирующих веществ находятся в зоне реакции различное время. реактора типа керамической трубы бывает достаточно. Иногда используют комбинацию реакторов этих двух типов.

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

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

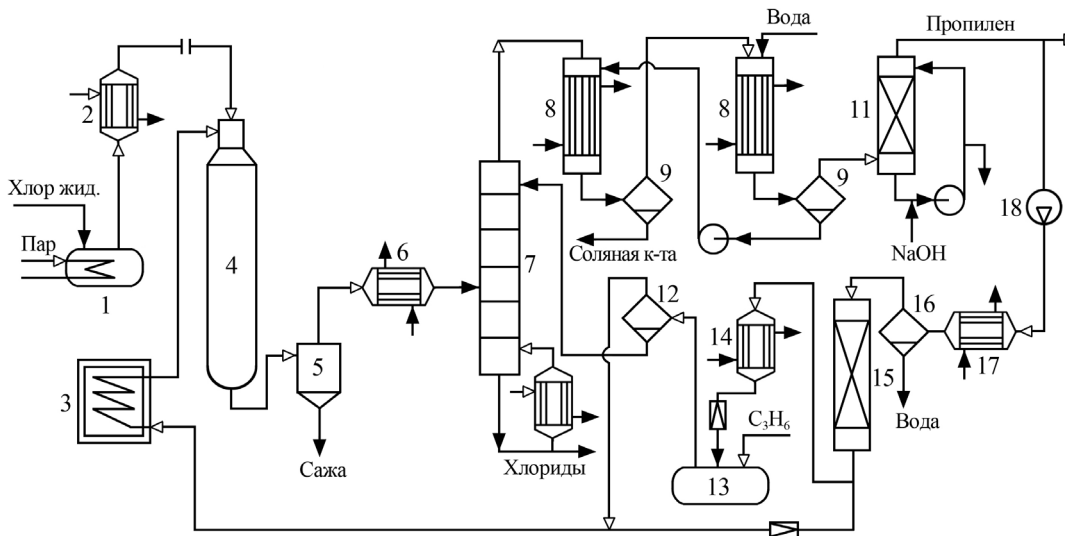
2. Проводят первичную конденсацию хлорпроизводных и исходных углеводородов с получением хлористого водорода в газообразном состоянии.

### Технология газофазного хлорирования

Хлорированием в газовой фазе получают небольшое число продуктов, а именно хлорпроизводные метана, аллилхлориды, дихлорбутены. Технология хлорирования в газовой фазе состоит из тех же стадий, что и при жидкофазном хлорировании.

Подготовка реагентов заключается в испарении жидкого хлора, нагревании газообразного хлора, осушке исходных веществ, смешении реагентов друг с другом и рециркулятом. В случае использования жидких углеводородов их предварительно испаряют и нагревают до необходимой температуры. Реакционную смесь, выходящую из хлоратора, очищают от хлористого водорода и разделяют рециркулирующие вещества и целевые продукты. В качестве примера рассмотрим технологическую схему производства хлористого аллила (рис. 13.3).

13.3 Технологическая схема производства аллилхлорида



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

Пропилен и хлористый водород из верхней части колонны 7 поступают на абсорбцию хлористого водорода, в результате которой получается концентрированная соляная кислота. В качестве одного из вариантов используются пленочные абсорберы 8, в каждом из которых газ и вода (или соляная кислота) движутся прямококом сверху вниз. Газ после сепаратора 9 дополнительно очи-



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

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

#### Хлорирование ароматических углеводородов

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

#### Хлорирование в ароматическое ядро

Замещение атомов водорода в ароматическом ядре на хлор является очень типичной и распространенной реакцией ароматических углеводородов. Она протекает в присутствии гомогенных катализаторов в мягких условиях, когда другие направления процесса маловероятны. Катализаторами являются хлориды железа, алюминия, цинка, сурьмы, олова, т. е. апротонные кислоты, или кислоты Льюиса. На практике чаще используют наиболее дешевый и доступный хлорид железа. Процесс протекает по механизму электрофильного замещения. Первой стадией является образование  $\pi$ -комплекса ароматического соединения с молекулой хлора. Катализатор взаимодействует с этим комплексом, что способствует поляризации связей и образованию  $\sigma$ -комплекса (карбокатиона).

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

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

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

Технология хлорирования ароматических соединений в ядро имеет много общего с процессом жидкофазного хлорирования парафинов. Здесь также протекает ряд последовательно-параллельных реакций замещения атомов водорода, вследствие чего возникают аналогичные вопросы выбора оптимального соотношения реагентов и рациональной организации реакционного узла.

Выбор условий реакции. Синтез хлорбензола ведут при избытке бензола по отношению к хлору до 2:1. При этих условиях в реакционной массе содержится 5–10% дихлорпроизводных и около 40% непрореагировавшего бензола. Температуру процесса можно выбирать достаточно свободно, так как хлорирование бензола с железным катализатором протекает очень быстро даже при низких температурах.

Температура мало влияет на образование дихлорпроизводных, и реакцию проводят при температуре около 80°C в жидкой фазе.

Хлорирование фенола до ди- и трихлорфенолов обычно проводят при 50–65°C, но для введения следующих атомов хлора температуру приходится повышать, что обусловлено также возрастанием температур плавления полихлорфенолов. При хлорировании нафталина температуру реакции постепенно повышают от 90–100 до 160°C и используют железный катализатор.

Ввиду высокой скорости и необратимости все реакции хлорирования в ядро осуществляют при давлении, близком к атмосферному, как и процесс жидкофазного хлорирования парафинов. В отличие от хлорирования парафинов при хлорировании в ядро в качестве исходного реагента можно использовать не жидкий хлор, а хлор-газ, так как примеси кислорода не влияют на реакцию электрофильного замещения.

Типы реакционных устройств и их работа. Хлорирование ароматических соединений в ядро можно вести периодическим или непрерывным методом. Для периодического процесса применяют реактор с мешалкой и внутренним охлаждением, подобный изображенному на рис. 13.1 (тип б), с тем изменением, что внутри аппарата имеются полки для катализатора (стальные стружки). Поскольку при хлорировании бензола ввиду высокой скорости самой химической реакции эффективность процесса лимитируется скоростью отвода выделяющегося тепла, вместо внутреннего охлаждения реакционной массы, используют отвод тепла за счет испарения части бензола, который после конденсации в обратном холодильнике возвращается в хлоратор. Конструкция реактора упрощается и происходит автоматическое саморегулирование температуры, исключающее возможность перегревов. При осуществлении непрерывного процесса хлорирования ароматических соединений в ядро не удается избежать продольного перемешивания. Используют каскад реакторов, что снижает образование полихлоридов.

#### Хлорирование в боковую цепь

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

Радикальное замещение в боковую цепь настолько активируется ароматическим ядром, что хлорирование толуола осуществляется уже при 100–110°C в отсутствие освещения или инициатора. Таким образом, насыщенная боковая цепь в ароматическом соединении ведет себя подобно парафиновому углеводороду. При освещении и действии инициатора реакция хлорирования значительно ускоряется. Чтобы избежать присоединения хлора по непредельным связям ароматического ядра, процесс ведут при температуре около 100°C. Замещение в боковую цепь возможно для соединений, содержащих в ядре различные функциональные группы, а также для многоядерных и конденсированных ароматических веществ.

Подобно хлорированию парафиновых углеводородов при замещении в боковую цепь также происходит последовательное введение атомов хлора вплоть до образования продуктов исчерпывающего замещения. Из продуктов, получаемых замещением ароматических соединений в боковую цепь, в промышленности органического синтеза наибольшее значение имеет хлористый бензил. Хлористый бензил является основой для синтеза всех соединений, содержащих бензильную группу – бензилового спирта, его эфиров, бензилцианида, бензиламина и др.

### **Процессы на основе синтез-газа**

Среди каталитических превращений CO и H<sub>2</sub> можно выделить два наиболее важных: синтез углеводородов, в том числе топлива, и получение спиртов, особенно метанола.

#### Синтез углеводородов из CO и H<sub>2</sub>

Одной из реакций CO и H<sub>2</sub> является образование метана при катализе металлическим никелем при 200–250°C под давлением:  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

В 20-х годах 20 в. Фишер Э. и Тропш Г. обнаружили, что из смеси CO и H<sub>2</sub> при добавлении к металлическим катализаторам щелочей при давлении 10–15 МПа образуется смесь кислородсодержащих соединений, а при понижении давления до 3 МПа получают главным образом углеводороды. С кобальтом реакция идет с выделением воды, а с железом – с образованием CO<sub>2</sub>.

Синтез углеводов по методу Фишера и Тропша при умеренных условиях необратим и сопровождается выделением очень большого количества тепла (165–205 кДж на каждую группу  $\text{CH}_2$  в полученном углеводороде). Лучшим катализатором является железо, промотированное 0,5%  $\text{K}_2\text{O}$ , эффективно работающее при 220–320°C и 1,5–2,5 МПа.

Имеются два варианта процесса: со стационарным и с псевдооживленным катализатором, причём в обоих случаях организована эффективная система теплоотвода с охлаждением кипящим водным конденсатом и генерированием пара высокого давления.

Получаемые продукты состоят из парафинов и олефинов, большей частью линейного строения и с концевым положением двойной связи, а также из некоторого количества кислородсодержащих соединений (спирты и кетоны). По фракционному составу углеводороды представляют собой смесь низших гомологов ( $\text{C}_3$ – $\text{C}_4$ ), бензина, дизельного топлива, мягкого и твёрдого парафина. Групповой и фракционный состав продуктов можно заметно варьировать, изменяя температуру, давление и катализаторы.

#### Синтез спиртов из $\text{CO}$ и $\text{H}_2$ . Получение метанола

Метанол – бесцветная жидкость с запахом, подобным запаху этанола. Раньше метанол получали сухой перегонкой древесины (древесный спирт), этот метод полностью вытеснен синтезом из оксида углерода и водорода. Кроме того, метанол является одним из продуктов газофазного окисления низших парафинов. Основное количество метанола расходуется для производства формальдегида. Он также является промежуточным продуктом в синтезе сложных эфиров и применяется как метилирующий агент (получение метиламинов, диметиланилина). Некоторое количество метанола используют в качестве растворителя. Образование метанола из оксида углерода и водорода является обратимой экзотермической реакцией.

В связи с экзотермичностью процесса константа равновесия падает с повышением температуры. Приходится поэтому повышать давление, что способствует росту равновесной степени конверсии ввиду уменьшения объёма газовой смеси в результате реакции.

Синтез метанола из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  был впервые разработан Патаром в 1924 г., применившим в качестве катализатора  $\text{ZnO}$ . Затем оксид цинка стали активировать оксидом хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO} = 1:8$ ). Более активны, но требуют тонкой очистки реагентов оксидные медьхромовые и цинкмедьхромовые катализаторы. Побочно образуются диметиловый эфир (за счёт дегидратации метанола), метан (как продукт гидрирования), диоксид углерода и вода. Получается также небольшое количество других спиртов, альдегидов и ацетона, но селективность реакции по метанолу в присутствии указанных катализаторов является высокой, превышая 95%.

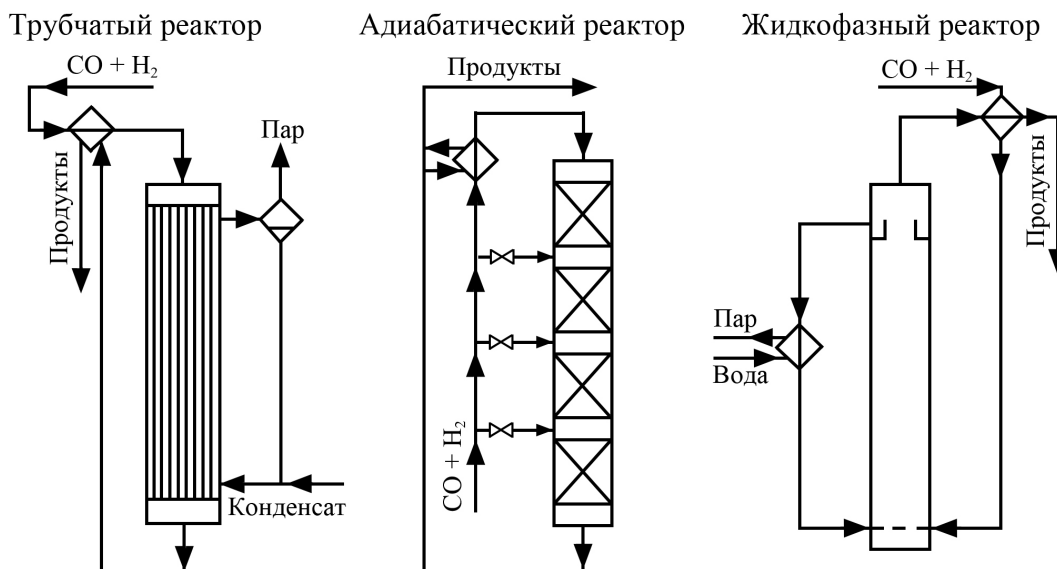
Выбор параметров процесса определяется требованиями высокой селективности и производительности. Температура зависит от активности катализаторов и может изменяться в пределах 250–420°C. В зависимости от этого выбирают давление, которое должно быть тем больше, чем выше температура, и может изменяться от 5 до 20–35 МПа. Снижение давления благоприятно для уменьшения энергетических затрат на сжатие газа. Этому же способствует снижение рециркуляции непревращённого газа, т.е. увеличение фактической степени конверсии реагентов. Однако приближение к равновесной степени конверсии невыгодно из-за падения производительности и селективности. Поэтому фактическую степень конверсии синтез-газа ограничивают величиной 15–20%. При использовании катализаторов на основе  $\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}\cdot\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  с добавками промоторов синтез проводят при температуре 250–300°C и давлении 5–10 МПа.

Реакционный узел при синтезе метанола выполняют в зависимости от способа отвода тепла и проведения реакции. Применяют трубчатые реакторы (рис. 14.1, а), в трубах которых находится катализатор и движется реакционная масса, охлаждаемая кипящим водным конденсатом. Теплом реакционных газов подогревают исходную смесь. Недостаток – высокая металлоёмкость аппарата. Наибольшее распространение получили адиабатические реакторы с несколькими (обычно с четырьмя) слоями катализатора (рис. 14.1, б); в этих аппаратах теплообменные устройства отсутствуют, а для съёма тепла и регулирования температуры подают холодный синтез-газ между слоями катализатора через специальные распределители, обеспечивающие эффективное смешение горячего и холодного газа. Предварительно подогревают лишь часть исходного синтез-газа, а остальное реакционное тепло утилизируют для получения пара высокого давления. Более выгод-

ной может быть несколько изменённая схема, когда для подогрева исходного газа используют только необходимую часть реакционных газов, а основная их масса идёт в котёл-утилизатор.

Третий способ проведения реакции – синтез в трёхфазной системе (рис. 14.1, в). Процесс проводят в жидкой фазе инертного углеводорода с суспендированным в жидкости гетерогенным катализатором и барботированием синтез-газа через эту суспензию. Тепло реакции отводят за счёт циркуляции жидкости через парогенератор или с помощью внутренних теплообменников с кипящим водным конденсатом. Метанол и часть углеводорода уносятся непревращённым синтез-газом; их тепло берут для подогрева исходного газа. При таком способе синтеза достигается концентрация метанола в реакционном газе 15% (об.), вместо 5% (об.) при обычном синтезе, и степень конверсии до 35 вместо 15%.

14.1 Реакционные узлы для синтеза метанола



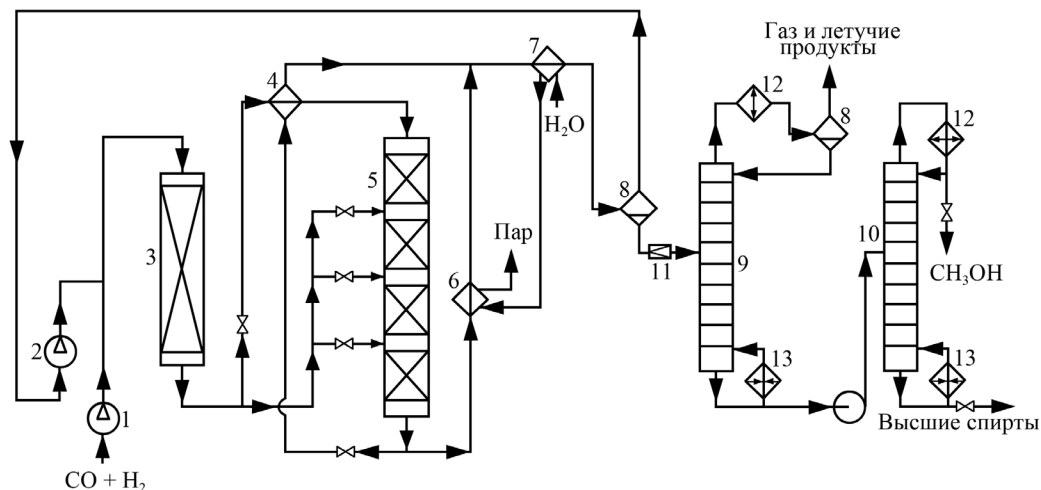
Установки получения метанола комбинируют с производством синтез-газа под давлением 2–3 МПа, в данном случае очистку синтез-газа от примесей выгодно проводить путём абсорбции метанолом при указанном давлении. Синтез-газ очищают от CO<sub>2</sub>, но на ряде установок CO<sub>2</sub> оставляют в газе, и он участвует в образовании метанола. При этом оптимальное мольное отношение (H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>):(CO + CO<sub>2</sub>) составляет (2,05–3):1. Пар высокого давления, получаемый при утилизации тепла, используют для привода турбокомпрессоров, а пар с турбин расходуют на конверсию углеводородов в синтез-газ и ректификацию продуктов.

Технологическая схема синтеза метанола изображена на рис. 14.2. Очищенный синтез-газ сжимают турбокомпрессором 1 до 5–10 МПа, смешивают с циркулирующим газом, который дожимают до рабочего давления циркуляционным турбокомпрессором 2. Смесь проходит адсорбер 3, предназначенный для очистки газа от Fe(CO)<sub>5</sub>, которое образуется при взаимодействии CO с железом аппаратуры и разлагается в реакторе с образованием мелкодисперсного Fe, катализирующего нежелательные реакции получения CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>. По этой причине, а также из-за водородной коррозии реактор выполняют из легированной стали.

Газ после адсорбера разделяют на два потока: один подогревают в теплообменнике 4 и подают на синтез в верхнюю часть реактора 5, а другой вводят в реактор 5 между слоями катализатора в холодном виде для регулирования температуры и отвода тепла.

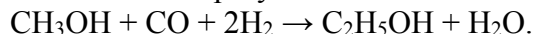
Газ проходит сверху вниз через все слои катализатора и выходит из реактора при ≈300°C. Его делят на два потока: один проходит теплообменник 4 и служит для подогрева части исходной смеси до температуры синтеза, другой направляют в парогенератор 6, где его тепло используют для получения пара высокого давления. Потoki газа объединяют и охлаждают в холодильнике 7, где метанол конденсируется и отделяется от газа в сепараторе 8 высокого давления. Газ с верха сепаратора дожимают компрессором 2 и возвращают на синтез.

## 14.2 Технологическая схема синтеза метанола



Конденсат с низа сепаратора дросселируют до давления, близкого к атмосферному, в ректификационной колонне 9 отделяют метанол от растворённых газов и летучих продуктов (диметиловый эфир). В ректификационной колонне 10 отгоняют метанол от небольшого количества тяжёлых примесей (высшие спирты), которые направляют на сжигание.

Получают товарный метанол высокой степени чистоты (до 99,95% основного вещества) с выходом до 95% при учёте всех потерь. Другие спирты также можно получать на основе CO и H<sub>2</sub>. Так, при реакции гомологизации метанола образуется этанол:



Синтез идёт на соединениях кобальта с йодсодержащим промотором и триалкилфосфином (200–210°C и 15–40 МПа, селективность 85–95%).

### **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

Для успешного усвоения материала студент должен кроме аудиторной работы заниматься самостоятельно. Самостоятельная работа является активной учебной деятельностью, направленной на качественное решение задач самообучения, самовоспитания и саморазвития. Самостоятельная работа студентов выполняется без непосредственного участия преподавателя, но по его заданию и в специально отведённое для этого время. Условием эффективности самостоятельной работы студентов является ее систематическое выполнение.

Самостоятельная работа студентов включает самостоятельную проработку теоретического материала, работу с литературой, подготовку к лекциям, составление конспектов, самостоятельное исследование теоретического материала, не выносимого на лекции, выполнение проверочных работ, подготовку к зачету.

Все формы СРС, а также методы контроля способствуют многократному повторению материала, что, в свою очередь, позволяет студенту лучше запомнить термины и определения, понять изучаемый материал, разобраться в технологических схемах процессов. Таким образом, СРС как одна из активных форм обучения студентов способствует формированию у них знаний, умений и навыков, направленных на самостоятельное, творческое решение задач, возникающих в практической деятельности. Важно соблюдать последовательность перехода к изучению каждого следующего раздела лишь после того, как усвоен материал предыдущего.

Для успешного освоения курса студенты обязаны самостоятельно выполнить ряд работ:

- изучить предлагаемые преподавателем темы теоретического материала;
- изучить технологические схемы процессов производства важнейших органических веществ, изучить типы реакционных аппаратов;
- подготовиться к выполнению проверочной работы по изученным темам.

После изучения нескольких тем теоретического материала студентам предлагается выполнить письменную проверочную работу, либо тест. Для успешной подготовки к текущему контролю студентам предлагаются вопросы для изучения.

## **Сырье для нефтехимического синтеза**

Вопросы для изучения:

1. Важнейшие виды сырья нефтехимической промышленности.
2. Состав газового, жидкого и твердого углеводородного сырья.
3. Основные направления химической переработки парафинов.
4. Основные направления химической переработки непредельных углеводородов.
5. Основные направления химической переработки ароматических углеводородов.
6. Основные направления химической переработки нафтеновых углеводородов.

## **Процессы этерификации**

Вопросы для изучения:

1. Понятие процессов этерификации. Этерифицирующие агенты, их активность.
2. Реакции с органическими и неорганическими, с одноосновными и многоосновными кислотами, с одно- и многоатомными спиртами. Кислые и средние, полные и неполные эфиры.
3. Катализ в процессах этерификации.
4. Реакции алкоголиза, ацидолиза, переэтерификации.
5. Равновесие реакций этерификации, тепловой эффект. Влияние строения кислоты и спирта на константу равновесия и скорость реакций.
6. Технология процессов этерификации. Реакционные узлы процессов этерификации в зависимости от летучести исходных веществ и продуктов.
7. Технологическая схема производства этилацетата.

## **Процессы гидратации**

Вопросы для изучения:

1. Понятие гидратации. Прямая гидратация олефинов.
2. Равновесие и скорость реакций гидратации олефинов, катализ, влияние температуры, давления, механизм.
3. Реакционная способность олефинов. Побочные реакции и их подавление.
4. Технологическая схема производства этанола.
5. Сернокислотная гидратация олефинов. Образование моно- и диалкилсульфатов, их гидролиз. Побочные реакции.
6. Технология каждой стадии сернокислотной гидратации. Реакторы для периодической и непрерывной абсорбции олефинов серной кислотой. Преимущества и недостатки прямой и сернокислотной гидратации олефинов.
7. Гидратация ацетиленов. Производство ацетальдегида. Равновесие реакции, тепловой эффект, катализ, механизм, побочные реакции.
8. Технология гидратации ацетиленов с разными катализаторами. Реакционные узлы.

## **Процессы дегидратации**

Вопросы для изучения:

1. Понятие дегидратации. Внутримолекулярная и межмолекулярная дегидратация. Продукты.
2. Химия и теоретические основы процесса. Равновесие реакций, катализ, механизм.
3. Дегидратация спиртов, равновесие реакций, тепловой эффект, механизм, побочные реакции.
4. Технология дегидратации в жидкой и газовой фазе. Реакционные узлы.

## **Процессы гидролиза и щелочного дегидрохлорирования**

Вопросы для изучения:

1. Гидролиз и щелочное дегидрохлорирование хлорпроизводных. Образование спиртов, олефинов и альфа-окисей.
2. Химия и теоретические основы процесса. Механизм реакций. Равновесие реакций. Катализ.
3. Способность хлорпроизводных к гидролизу и дегидрохлорированию. Влияние рН среды на селективность процесса. Побочные реакции, их подавление.
4. Технология процесса дегидрохлорирования. Технологическая схема производства эпихлоргидрина дегидрохлорированием.

5. Технология щелочного гидролиза, гидролизующие агенты, выбор реактора, влияние температуры, давления, скорости и времени реакции на процесс.
6. Технологическая схема производства глицерина щелочным гидролизом.

### **Процессы амидирования**

Вопросы для изучения:

1. Процессы амидирования. Равновесие реакций, влияние строения кислоты на константу равновесия и скорость реакций. Катализ, механизм.
2. Амидирование кислот, их эфиров и хлорангидридов. Продукты.
3. Технология амидирования.
4. Дегидратация амидов, гидролиз и этерификация нитрилов. Химизм процессов, катализ, механизм, тепловой эффект.
5. Технологическая схема производства метилметакрилата.
6. Синтезы азотпроизводных угольной кислоты. Синтезы изоцианатов, диизоцианатов, уретанов, полиуретанов и дитиоуретанов. Синтез меламина.
7. Технологическая схема производства меламина.

### **Процессы нитрования**

Вопросы для изучения:

1. Нитрование ароматических соединений. Катализ. Механизм. Роль серной кислоты в нитрующей смеси. Равновесие и тепловой эффект реакций. Возможность последовательного замещения.
2. Технология нитрования ароматических соединений, реакционный узел.
3. Нитрование парафинов. Методы осуществления процесса в газовой и жидкой фазе. Механизм процесса. Продукты. Возможность введения второй нитрогруппы. Условия деструктивного нитрования. Побочные реакции.
4. Технология нитрования в жидкой и газовой фазе.
5. Технологическая схема нитрования пропана. Производство нитропарафинов.

### **Процессы сульфатирования**

Вопросы для изучения:

1. Процессы сульфатирования спиртов и олефинов. Получаемые продукты и их применение. Сульфатирующие агенты. Равновесие и скорость реакций, тепловой эффект. Степень конверсии. Образование моно- и диалкилсульфатов. Катализ. Механизм процесса.
2. Реакционная способность спиртов и олефинов. Влияние соотношения исходных веществ на состав продуктов. Побочные реакции и их подавление.
3. Технология сульфатирования серной кислотой. Блок-схема производства СМС. Недостатки процесса сульфатирования серной кислотой.
4. Технология сульфатирования хлорсульфоновой кислотой. Особенности процесса. Устройство реактора для проведения этого процесса.
5. Технология сульфатирования серным ангидридом. Варианты реакторов для этого процесса.
6. Технологическая схема производства СМС сульфатированием серным ангидридом.

### **Процессы сульфирования**

Вопросы для изучения:

1. Процессы сульфирования. Сульфирование ароматических соединений. Сульфирующие агенты. Продукты и их применение.
2. Равновесие реакций, тепловой эффект. Механизм. Побочные реакции. Влияние заместителей в ароматическом кольце на реакционную способность соединения.
3. Технология сульфирования ароматических соединений. Реакционные узлы сульфирования серной кислотой, олеумом и в растворе жидкого диоксида серы.

### **Процессы сульфохлорирования и сульфоокисления**

Вопросы для изучения:

1. Сульфохлорирование парафинов. Продукты и их применение. Производство алкансульфонатов. Равновесие реакций, тепловой эффект, механизм. Побочные реакции.

Реакционная способность атома водорода при сульфохлорировании.

2. Технология сульфохлорирования. Способы снижения в реакционной массе доли ди- и трисульфонилхлоридов.

3. Технологическая схема сульфохлорирования парафинов. Недостатки процесса.

4. Сульфоокисление парафинов. Продукты и их применение. Равновесие реакций, тепловой эффект. Механизм. Два метода проведения процесса, их достоинства и недостатки. Побочные реакции. Реакционная способность атомов водорода при сульфоокислении и влияние ее на состав продуктов.

5. Технология сульфоокисления. Реакционный узел.

### **Процессы гидрирования и дегидрирования**

Вопросы для изучения:

1. Процессы гидрирования и дегидрирования, классификация. Продукты гидрирования и дегидрирования.

2. Физико-химические основы процессов гидрирования и дегидрирования. Катализаторы, механизм и кинетика реакций гидрирования и дегидрирования.

3. Химия и технология процессов дегидрирования. Дегидрирование спиртов. Технологическая схема производства формальдегида.

4. Дегидрирование алкилароматических углеводородов. Технологическая схема производства стирола и его гомологов.

5. Дегидрирование парафинов и олефинов. Производство бутадиена и изопрена. Технологическая схема дегидрирования парафинов.

6. Химия и технология процессов гидрирования. Гидрирование углеводородов. Технологическая схема производства циклогексана.

### **Процессы окисления**

Вопросы для изучения:

1. Процессы окисления, классификация. Продукты окисления. Физико-химические основы процессов окисления. Основные окислители. Катализаторы, механизм реакций окисления.

2. Окисление парафиновых углеводородов. Производство синтетических жирных кислот.

3. Технологическая схема производства синтетических жирных кислот окислением парафинов.

4. Окисление олефинов. Технологическая схема производства оксида этилена.

5. Окисление ароматических углеводородов. Технологическая схема кумольного метода производства фенола и ацетона.

6. Окисление незамещенных ароматических углеводородов. Технологическая схема производства фталевого ангидрида.

### **Процессы алкилирования**

Вопросы для изучения:

1. Общая характеристика процессов алкилирования. Классификация реакций. Алкилирующие агенты и катализаторы. Алкилирование по атому углерода.

2. Химия и теоретические основы алкилирования ароматических соединений. Катализаторы. Механизм реакций. Побочные реакции. Кинетика процесса.

3. Технология алкилирования ароматических углеводородов. Технологическая схема производства этилбензола и изопропилбензола.

4. Алкилирование парафинов. Технология процесса. Производство алкилата. Алкилирование изобутана n-бутеном. Технологическая схема производства изооктана.

5. О-алкилирование. Алкилирование спиртов олефинами. Технологическая схема производства трет-бутилметилового эфира.

### **Процессы галогенирования**

Вопросы для изучения:

1. Характеристика процессов галогенирования. Продукты галогенирования. Галогенирующие агенты.

2. Радикально-цепное хлорирование. Механизм и теоретические основы процесса. Механизм.



3. Хлорирование парафинов. Технология жидкофазного хлорирования. Типы реакционных узлов.
4. Технологическая схема жидкофазного хлорирования парафинов.
5. Хлорирование ненасыщенных соединений. Технология газофазного хлорирования. Технологическая схема производства хлористого аллила.
6. Хлорирование ароматических соединений. Галогенирующие агенты, катализаторы. Хлорирование в ядро. Хлорирование в боковую цепь.

#### **Процессы на основе синтез-газа**

Вопросы для изучения:

1. Синтез углеводородов из CO и H<sub>2</sub>. Процесс Фишера-Тропша, условия, катализаторы.
2. Синтез спиртов из CO и H<sub>2</sub>. Получение метанола. Условия, катализаторы. Реакционные узлы.
3. Технологическая схема производства метанола.