

Министерство образования и науки Республики Казахстан
Казахский национальный университет имени аль-Фараби Кафедра
химии и технологии органических веществ, природных соединений и
полимеров

Конспект лекций по курсу
«Химическая технология органических веществ»

Алматы 2013

Производство органических веществ зародилось очень давно. Но первоначально оно базировалось на переработке растительного или животного сырья – выделение ценных веществ (так получали, например, сахар или масла) или расщепление (с помощью которого получали мыло, спирт и др. продукты). Зарождение органического синтеза в современном понимании (т.е. получение более сложных органических веществ из сравнительно простых или неорганических веществ) произошло в XIX в. В то время господствовало мнение, что все органические вещества обладают одной очень важной особенностью. Ученые-химики считали, что образование органических веществ происходит только под действием особой «жизненной силы», которая существует лишь в живой природе: в организме животных и в растениях. «Грубые и низменные неорганические силы», как считалось тогда, не способны создавать органические вещества.

Один из главных сторонников теории «жизненной силы» Якоб Берцелиус писал: "Когда мы рассматриваем наш организм как машину, то, какими бы знаниями о его строении мы ни обладали, как бы глубоко ни понимали взаимодействие веществ друг с другом, причина большинства явлений в живом организме остается так глубоко скрытой от нас, что мы, наверняка, никогда не сможем обнаружить ее. Эту скрытую причину мы называем «жизненной силой»". Это заявление было сделано в 1815 г.

Еще определеннее высказывался другой химик: «То, что из основных веществ создает живой организм, ни один химик никогда не сможет получить в колбе или тигле».

Исходя из подобных представлений о механизме образования органических веществ, попытки синтезировать в лаборатории, например, жиры, спирты или красители, считались бесплодными. Все эти вещества химики умели разлагать на составляющие элементы, но вновь получить исходное вещество без таинственной «жизненной силы» считалось невозможным. Господствовало мнение, что жизненная сила существует вне неорганических элементов и не определяет их первоначальных свойств, таких, как вес, плотность, поляризуемость и т.п. Что же такое «жизненная сила», как она возникает и как исчезает, ученые не понимали.

Однако, и ничего не зная о «жизненной силе», человек издавна умел получать различные органические вещества, например спирт при брожении сахара. Конечно, это не был еще настоящий синтез. Исходными веществами в этом процессе являлись органические соединения, и происходило лишь превращение одного органического вещества в другое. Считалось принципиально невозможным получить спирт из составляющих его элементов: углерода, водорода и кислорода или из каких-либо других неорганических веществ.

Полностью опровергли господствующую в то время теорию «жизненной силы» результаты, полученные 22 февраля 1828 г. преподавателем Берлинского политехнического училища Фридрихом Велером, который в лабораторных условиях из аммиака и циановой кислоты получил мочевины. А спустя несколько лет в совместной работе Велер и Либих писали: «Философия химии сделает из этой работы вывод, что получение всех органических веществ вне живого организма в лаборатории следует рассматривать не как вероятное, а нечто безусловно осуществимое. Правда, нам еще не известен точный путь, так как мы не знаем исходных соединений, из которых будут получены эти вещества, но в будущем этот путь будет, без сомнения, найден». Насколько точно оправдались эти предсказания ученых, в настоящее время хорошо известно.

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

Основными источниками органического сырья являются нефть, каменный уголь и природный газ. На этих трех видах ископаемого сырья главным образом и базируется промышленность органического синтеза.

В процессах их физического разделения, термического или каталитического расщепления (путем крекинга, пиролиза, риформинга и конверсии) получают пять главных групп исходных веществ для синтеза многих тысяч других соединений:

1. Парафины.
2. Олефины.
3. Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, нафталин).
4. Ацетилен.
5. Оксид углерода и синтез-газ (смесь CO и H₂).

Важнейшие продукты основного органического синтеза

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

Основные сырьевые источники и продукты основного органического и нефтехимического синтеза и направления их использования представлены на рис 1.

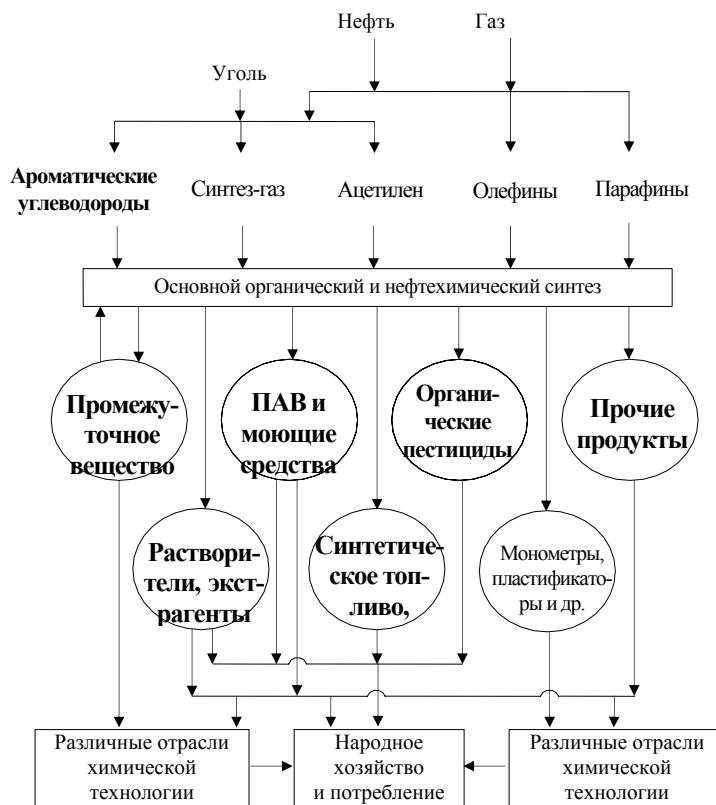
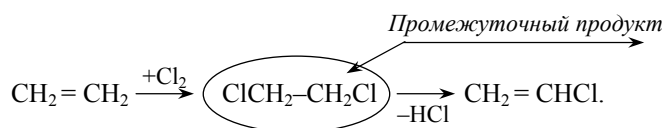


Рис. 1. Сырьевые источники и продукты основного органического и нефтехимического синтеза

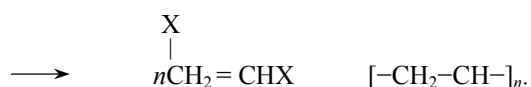
Промежуточные продукты. Многие вещества, почти не имеющие целевого применения, производят главным образом для того, чтобы на их основе синтезировать другие ценные соединения. Это – промежуточные продукты органического синтеза. Так, основную массу 1,2-дихлорэтана производят для последующей переработки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



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

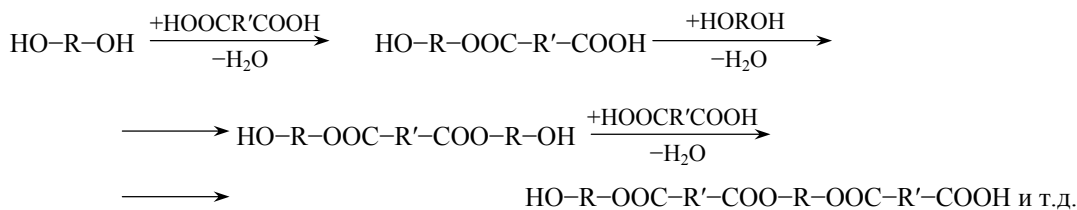
Роль, масштабы производства и ассортимент промежуточных продуктов очень велики, так как синтез даже сравнительно простых, а тем более сложных органических соединений из парафинов, олефинов и других соединений протекает через ряд промежуточных стадий.

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



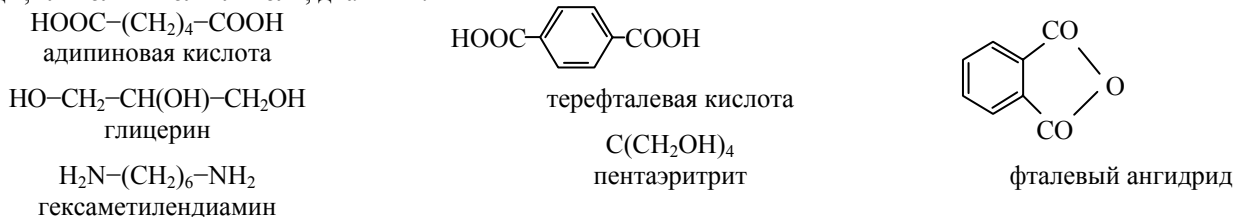
Сополимеризация двух или более разных мономеров дает полимеры, макромолекулы которых состоят из чередующихся в различном порядке звеньев исходных мономеров: $n\text{X} + m\text{Y} \rightarrow \text{--X--Y--X--X--Y--X--Y--Y--X--X--X--}$ и т.д.

При поликонденсации, как правило, выделяется низкомолекулярное вещество (H_2O , HCl и др.), а состав образующихся полимеров отличается от состава взятых реагентов. Последние поэтому правильнее называть не мономерами, а исходными веществами для синтеза поликонденсационных полимеров. Чтобы происходил непрерывный рост макромолекулы, исходные вещества должны иметь не менее двух функциональных групп, способных реагировать друг с другом. Так, при образовании полиэфиров взаимодействуют гидроксид- и карбокси-группы:



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

Исходные вещества для поликонденсационных процессов принадлежат к разнообразным ди- и полифункциональным соединениям. Это – фосген COCl_2 , дикарбоновые кислоты, их ангидриды и хлорангидриды, поликарбоновые кислоты и их ангидриды, гликоли и полигликоли, диамины:



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

При реакциях полимеризации и поликонденсации очень важное значение имеет чистота реагентов. Содержащиеся в них примеси могут ингибировать реакцию или обрывать рост цепи молекулы при полимеризации, нарушать нужное соотношение исходных веществ при поликонденсации, приводя к полимерам со слишком малой молекулярной массой и пониженными техническими показателями. В этом отношении к продуктам основного органического и нефтехимического синтеза предъявляют очень высокие требования, причем чистота мономеров нередко должна соответствовать содержанию основного вещества 99,8 – 99,9 % и более.

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

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

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

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

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

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

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

Поверхностно-активные и моющие вещества разделяют на *ионогенные* и *неионогенные*, отличающиеся наличием или отсутствием групп, способных к диссоциации в водных растворах. Ионогенные вещества в свою очередь бывают *анионо-* и

катионоактивными, в которых поверхностно-активные свойства определяются соответственно анионом или катионом, образующимся при диссоциации.

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

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

Неионогенные моющие вещества синтезируют из этиленоксида и различных органических соединений – карбоновых кислот, спиртов, аминов и других веществ с активными атомами водорода. Гидрофильные свойства им придает оксиэтильная цепь, например $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$.

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

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

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

Эксплуатация двигателей в широком интервале температур (от минус 60 до 300 °С и выше), возможность их запуска при низкой температуре, высокие нагрузки при большом числе оборотов потребовали создания синтетических смазочных масел. Они должны быть малолетучими, не вызывать коррозию металлов, не застывать при низкой температуре, достаточно противостоять окислению и термическому разложению. Ценным качеством смазочных масел является малая зависимость вязкости от температуры. К специальным маслам предъявляют требования высокой теплостойкости, обеспечивающей возможность длительной работы при 300 – 400 °С.

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

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

Растворители и экстрагенты. К синтетическим растворителям предъявляются достаточно жесткие требования. Они должны быть мало токсичными, легко доступными и дешевыми. Температура кипения их не должна быть слишком низка во избежание чрезмерных потерь и не должна быть слишком высока, чтобы их можно было регенерировать путем отгонки.

Растворители и экстрагенты применяют для выделения ароматических углеводородов из продуктов переработки нефти, в процессах азеотропной и экстрактивной перегонки, для извлечения жиров и масел из природных веществ. В химической промышленности их часто используют, например, для очистки и перекристаллизации как абсорбенты газов и паров (ацетилена и летучих веществ, уносимых газами), при синтезе полимеров (особенно в лакокрасочной промышленности). В машиностроении и металлообработке растворителями обезжиривают и очищают детали. При помощи экстрагентов-комплексобразователей выделяют соединения урана, редких и рассеянных элементов из руд.

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

Пестициды и химические средства защиты растений. Пестицидами (или ядохимикатами) называют вещества, обладающие токсичными свойствами по отношению к тем или иным живым организмам – от бактерий и грибов до растений и вредных животных. Значительная часть пестицидов применяется в сельском хозяйстве в качестве химических средств защиты растений; кроме того, их используют в быту, для борьбы с распространителями болезней и эпидемий, для уничтожения вредителей на складах, в трюмах кораблей, в жилых зданиях и т.д.

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

Фунгициды и бактерициды активны в отношении самых низших организмов – грибов и бактерий. В сельском хозяйстве их применяют для борьбы с различными болезнями культурных растений. Бактерициды, не токсичные для человека, ис-

пользуют в консервной промышленности, а другие (например, пентахлорфенол) – для консервации древесины, в медицине и других областях.

Инсектициды используют для уничтожения вредных насекомых и их личинок. В отличие от инсектицидов, *репелленты* только отпугивают насекомых.

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

Зооциды – препараты для борьбы с теплокровными вредителями-грызунами.

Очень важное требование к большинству пестицидов – строгая избирательность их действия. Так, гербициды, уничтожая сорняки, не должны влиять на полезные растения. Все химические средства защиты растений, как правило, должны быть мало токсичными в отношении человека, животных и птиц. Ценным их свойством является способность к постепенному разложению в природных условиях с образованием нетоксичных соединений.

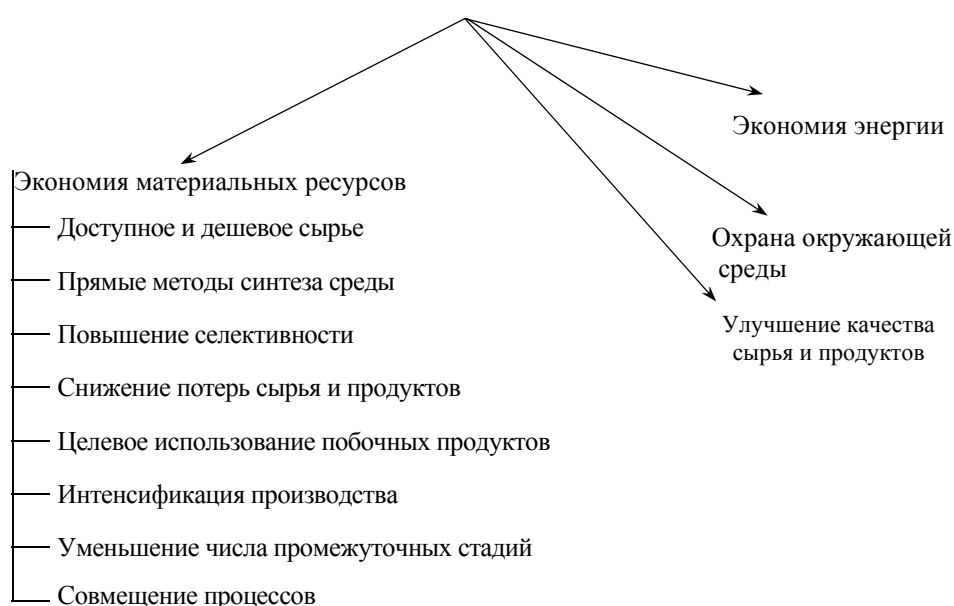
Среди пестицидов имеются органические вещества многих классов: хлорпроизводные, азот- и серосодержащие соединения, производные кислот фосфора и др. Ассортимент производства пестицидов непрерывно увеличивается. Это объясняется открытием новых, более эффективных и избирательных или менее токсичных препаратов,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

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

Основные черты и перспективы развития технологии основного органического и нефтехимического синтеза

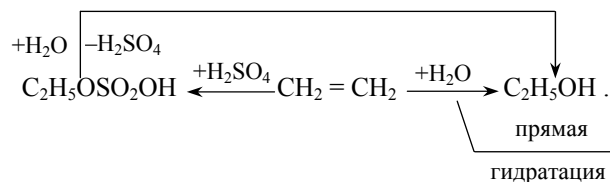
Отличительные черты промышленности основного органического и нефтехимического синтеза – огромное разнообразие получаемых продуктов, реакций их синтеза и процессов разделения веществ. Крупные масштабы производства определяют широкое распространение непрерывных и автоматизированных технологических процессов.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

Направления совершенствования технологических процессов органического синтеза



Экономия материальных ресурсов является движущей силой развития технологии, так как затраты на сырье и материалы составляют основную часть себестоимости химической продукции. В этом отношении основополагающую роль играет переход на более *доступное или дешевое сырье*, что обычно достигается в результате открытия новых химических реакций или каталитических систем и нередко оказывает революционизирующее влияние на развитие технологии. В отношении ископаемого сырья – это перебазирование органического синтеза с каменного угля на нефть и углеводородные газы. Постепенное истощение нефти и газа рано или поздно должно привести к возвращению на твердое топливо, что серьезно скажется на всей структуре производства химической продукции. В отношении пяти главных групп исходных веществ для органического синтеза выявилась тенденция замены сырья – дорогостоящего ацетилен на низшие олефины и даже парафины, а также усиленное развитие синтезов на основе CO и H₂, которые могут базироваться на угле. В других случаях разрабатываются новые процессы с заменой сырья: спиртов на олефины, фосгена на диоксид углерода, дорогостоящих окислителей (например, пероксид водорода, азотная кислота) на кислород и воздух, различных восстановителей на водород и т.д.

По этой же причине имеют преимущества *прямые методы синтеза*, исключающие расход дополнительного сырья, например прямая гидратация олефинов вместо сернокислотной при получении спиртов:



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

$$\Phi_B = -v_A F_B / (v_B F_{A0} X_A),$$

где F_B – мольный поток целевого продукта В; F_{A0} и X_A – начальный мольный поток и степень конверсии исходного реагента А; v_B и v_A – стехиометрические коэффициенты суммарной реакции образования В из А.

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

Повышение селективности достигается соответствующим выбором параметров процесса (температуры, давления, времени контакта) и типа реактора, подбором более селективных катализаторов. При этом рост селективности даже на 1 % означает для многотоннажного производства очень большую экономию.

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

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

где η – доля непроизводительных потерь.

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

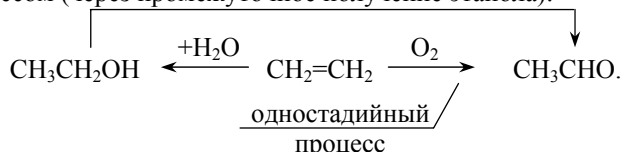
Экономия сырья и снижение себестоимости продукции происходят и при *целевом использовании побочных продуктов*, что широко применяется в промышленности.

Следующий путь экономии материальных ресурсов состоит в снижении капитальных вложений в производство данного продукта, т.е. затрат на сооружение цехов и оборудование. Один из возможных способов заключается в увеличении объема продукции за счет реконструкции имеющегося производства взамен нового строительства. Это же достигается *интенсификацией производства*, т.е. повышением удельной производительности оборудования или съема продукции с единицы объема в единицу времени. Интенсификацию можно осуществить путем повышения температуры и давления, организации более интенсивного гидродинамического и теплового режима, выбора активных катализаторов или инициаторов, усовершенствования конструкции аппаратуры и т.д.

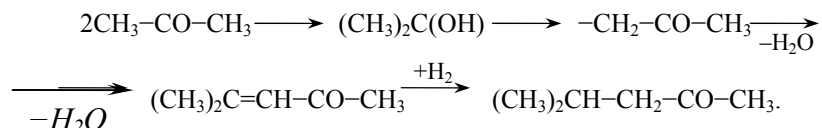
На основе интенсификации и увеличения размеров аппаратов достигается рост единичной мощности оборудования, что ведет к снижению удельных капитальных вложений. Одновременно с этим устраняются резервные технологические линии, сокращается запасное оборудование.

Интенсификация процессов и увеличение единичной мощности оборудования ведут и к снижению затрат рабочей силы на единицу продукции, т.е. к увеличению производительности труда и экономии трудовых ресурсов. Этому же способствуют автоматизация и механизация производственных процессов, введение автоматизированных систем управления химико-технологическими процессами (АСУХТП).

Снижение капитальных вложений и экономия трудовых ресурсов достигается также разработкой процессов, состоящих из *меньшего числа промежуточных стадий*, или даже одностадийных процессов, если это не ухудшает другие показатели производства. Так, при синтезе ацетальдегида из этилена предпочтительным является одностадийное окисление этилена по сравнению с двухстадийным процессом (через промежуточное получение этанола):



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



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

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

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

$$\text{Эксергетический КПД} = \frac{\text{Теоретически необходимая эксергия}}{\text{Фактические затраты эксергии}} 100 \%,$$

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

$$\varepsilon = i - i_0 - T_0 (S - S_0).$$

Вопросы экономии энергии и повышения эксергетического КПД становятся все более важными для развития технологии и решаются в разных направлениях. Так, тепло горячих или холодных потоков используют для нагревания или охлаждения, тепло экзотермических реакций или нагретых газов – для выработки пара, давление, получаемое при сжатии, направляют на совершение полезной работы или на частичное разделение веществ. Применяется также комплексный подход к решению проблемы, когда стремятся превратить химическое производство в единую *энерготехнологическую систему* и максимально использовать вторичные энергетические ресурсы производства. Несмотря на рост капитальных вложений, все шире применяют ступенчатое нагревание или охлаждение подходящими теплоносителями, последовательное продуцирование пара высокого, среднего и низкого давления, а также используют этот пар не только для нагревания, но и как рабочее тело для привода турбокомпрессоров или паровых насосов; утилизируют тепло более низких параметров для получения горячей воды, для отопления помещений.

Охрана окружающей среды становится все более важным критерием в оценке производства и во многом определяет развитие технологии. Одна тенденция состоит в ограничении или запрещении выпуска продукции, которая в условиях своего применения оказывает вредное влияние на природу или на человека (например, многие токсичные пестициды, бионеразлагаемые ПАВ). Другая тенденция заключается в резком сокращении или исключении вредных выбросов в окружающую среду в результате уже отмеченной выше утилизации побочных и сопутствующих продуктов для полезных целей и общего снижения потерь. Из отходящих газов вначале рекуперировывают унесенные ими летучие вещества, очищают эти вещества от вредных примесей и нередко дожигают в специальных печах. Из сточных вод также рекуперировывают ценные вещества, а затем эти воды очищают от токсичных примесей методами отпаривания, экстракции, адсорбции, окисления, микробиологической очистки. Жидкие или твердые органические отходы сжигают в печах, генерируя водяной пар тех или иных параметров.

Применяют и единый подход, исключающий попадание в окружающую среду вредных веществ в количествах, превышающих санитарные нормы, и называемый малоотходной технологией. С целью сохранения водных ресурсов эту технологию нередко дополняют системой замкнутого водооборота, при которой технологические и сточные воды после соответствующей обработки и очистки возвращают в производство.

Качество сырья и продукции зависит от количества посторонних примесей, которые можно подразделить на две группы: вредные и инертные. К первым относятся вещества, вызывающие коррозию аппаратуры (HCl , SO_2 , H_2S) и дезактивирующие катализатор (органические соединения серы, вода), а также инициаторы, реагирующие с исходным сырьем и образующие побочные вещества или вызывающие нежелательные явления при хранении или применении продукта. К инертным относятся примеси, не оказывающие упомянутых влияний (например, при многих синтезах примесь этана в этилене). Роль этих инертных примесей часто невелика, но может существенно возрасти в циркуляционных системах, когда постепенно накапливаясь, они вызывают снижение скорости реакций, излишние затраты и т.д.

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

1. ПРОЦЕССЫ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

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

Галогенирование – один из важнейших процессов органического синтеза. Этим путем в крупных масштабах получают:

- 1) хлорорганические промежуточные продукты (1,2-дихлорэтан, хлоргидрины, алкилхлориды). Введение в молекулу достаточно подвижного атома хлора позволяет при дальнейших превращениях хлорпроизводных получить ряд ценных веществ;
- 2) хлор- и фторорганические мономеры (винилхлорид, тетрафторэтилен);
- 3) хлорорганические растворители (дихлорметан, тетрахлорметан, три- и тетрахлорэтилены);
- 4) хлор- и броморганические пестициды (гексахлорциклогексан, хлорпроизводные кислот и фенолов).

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

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

По механизму процессы галогенирования делят на две группы: радикально-цепные и ионно-каталитические.

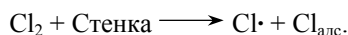
1.1. РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ

К радикально-цепным процессам относятся реакции замещения атомов водорода в парафинах, олефинах и ароматических углеводородах, а также реакции присоединения галогенов по $C=C$ и $C_{ар}-C_{ар}$ связям.

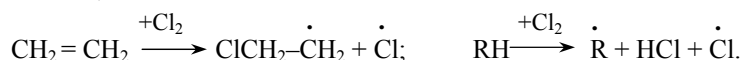
1.1.1. Теоретические основы процесса

Процессы радикально-цепного хлорирования относятся к неразветвленным цепным реакциям, идущим через промежуточное образование атомов хлора и свободных радикалов.

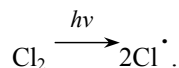
Зарождение цепи. При термическом хлорировании в газовой фазе оно достигается расщеплением молекулы хлора под влиянием высокой температуры с участием стенки или насадки, которые за счет хемосорбции облегчают разрыв связи $Cl-Cl$:



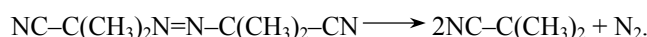
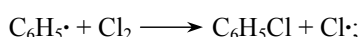
Иногда термическое хлорирование происходит при умеренных температурах (100 – 200 °C), не достаточных для разрыва связи $Cl-Cl$. Видимо, имеет место так называемое индуцированное хлорирование, когда радикалы образуются при взаимодействии хлора с органическим веществом:



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



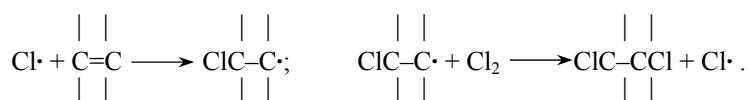
Наконец, при химическом инициировании добавляют инициаторы, т.е. вещества, способные разлагаться на свободные радикалы при умеренных температурах, чаще всего пероксид бензоила и 2,2-азо-бис-изобутиронитрил (порофор). Образовавшиеся свободные радикалы, взаимодействуя с молекулой хлора, быстро дают атомы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



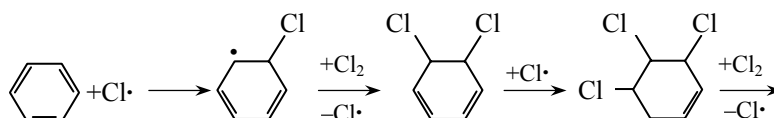
Продолжение цепи протекает с помощью атомов хлора, образовавшихся при зарождении цепи. При замещении звено цепи состоит из двух повторяющихся элементарных реакций:



Присоединение к олефинам протекает таким образом:

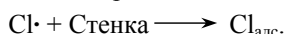


Более сложно присоединение по связи $C_{ар}-C_{ар}$:

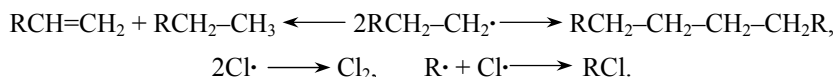


Длина цепи, т.е. число в ней звеньев, при хлорировании особо чистых веществ может достигать десятков тысяч. Когда применяют технические вещества, цепь состоит обычно из нескольких сотен звеньев.

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



Отмечены и случаи квадратичного обрыва цепи, которые особенно характерны для жидкофазных процессов. Такой обрыв протекает на углеводородных радикалах (хлорирование углеводородов), на атомах хлора (хлорирование хлорпроизводных) или в некоторых случаях перекрестным путем:



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

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

$$v = k[\text{RH}][\text{Cl}_2].$$

При жидкофазном хлорировании наблюдаются преимущественно три вида кинетических уравнений:

$$v = k[I]^{0,5}[\text{Cl}_2]; \quad v = k[I]^{0,5}[\text{Cl}_2]^{0,5}[\text{RH}]^{0,5}; \quad v = k[I]^{0,5}[\text{RH}],$$

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

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

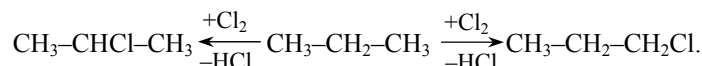
$$v = k[\text{Cl}_2]^2[\text{O}_2]^{-1}.$$

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

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

Кроме описанных выше способов проведения процесса, существует термokatалитический способ, когда используют гетерогенные катализаторы (например, активированный уголь). В их присутствии происходит снижение энергии активации, и хлорирование можно провести при температуре на 100 – 150 °С ниже, чем при термическом хлорировании.

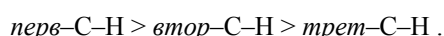
Состав продуктов и селективность реакций. Парафины и их галогенопроизводные, включая соответствующие полимеры (полиэтилен, поливинилхлорид и др.), способны только к замещению атомов водорода на хлор. Замещаться могут параллельно разные атомы водорода, вследствие чего образуется смесь изомеров, например:



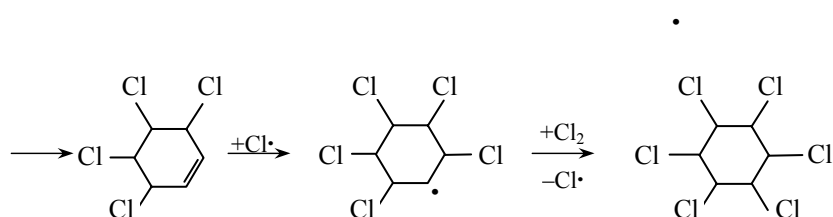
Состав продуктов и селективность при всех радикально-цепных реакциях хлорирования зависят от соотношения скоростей элементарных реакций с участием атома хлора, в данном случае – отрыва разных атомов водорода ($\text{Cl}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{HCl}$). При одинаковой молекулярности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

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

Энергия активации зависит от энергии разрыва связи С–Н, т.е. изменяется в ряду



В противоположном порядке изменяются константы скорости, а также относительные скорости реакции, т.е. $k_i/k_{\text{перв}}$ (рис. 2). Относительные скорости замещения в разные положения молекулы сближаются при росте температуры и зависят, кроме того, от способа проведения реакции в жидкой или газовой фазе. Этими факторами и регулируют состав продуктов параллельных реакций хлорирования.



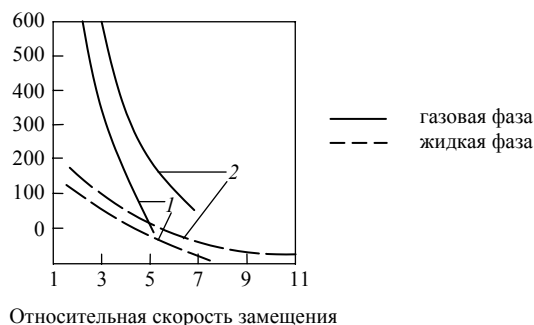
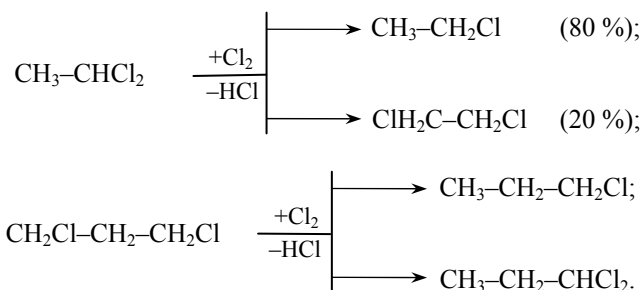


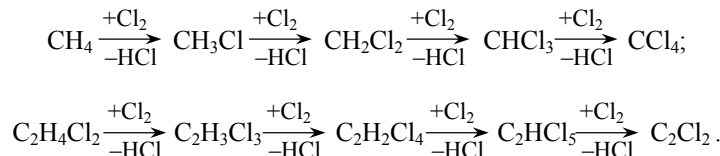
Рис. 2. Температурная зависимость относительной скорости замещения различных атомов водорода при хлорировании парафинов:

$$1 - k_{\text{втор}} / k_{\text{перв}} ; 2 - k_{\text{трет}} / k_{\text{перв}}$$

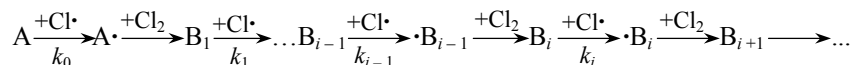
Когда в молекуле уже имеется хлор, то реакционная способность обычно снижается. При этом в наибольшей степени дезактивируются атомы водорода, находящиеся при соседнем атоме углерода. Дезактивирующее влияние хлора уменьшается для более удаленных положений молекулы и мало сказывается на атомах водорода,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



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



Состав последовательных продуктов хлорирования также определяется элементарной стадией атаки атома хлора на исходный реагент и на продукты их хлорирования:



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

$$\varphi_i = -\frac{d[\text{B}_i]}{d[\text{A}]} = \frac{k_{i-1}[\text{Cl}\cdot][\text{B}_{i-1}] - k_i[\text{Cl}\cdot][\text{B}_i]}{k_0[\text{Cl}\cdot][\text{A}]} = \frac{k_{i-1}[\text{B}_{i-1}] - k_i[\text{B}_i]}{k_0[\text{A}]},$$

где k_i и $[\text{B}_i]$ – константа и концентрация реагента стадии i реакции, $[\text{A}]$ – концентрация исходного реагента.

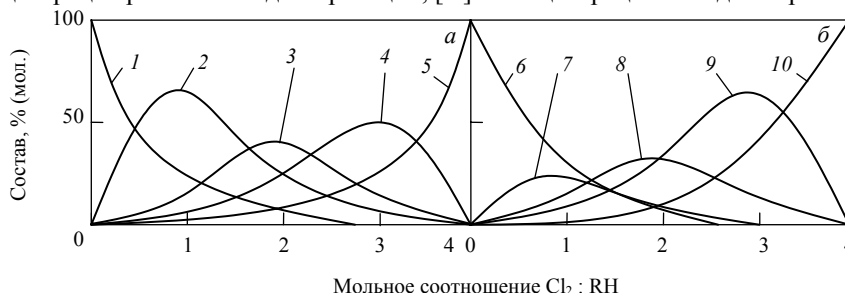


Рис. 3. Зависимость состава продуктов хлорирования 1,2-дихлорэтана (а) и метана (б) от соотношения реагентов:

1 – C₂H₄Cl₂; 2 – C₂H₃Cl₃; 3 – C₂H₂Cl₄; 4 – C₂HCl₅; 5 – C₂Cl₆; 6 – CH₄;
7 – CH₃Cl; 8 – CH₂Cl₂; 9 – CHCl₃; 10 – CCl₄

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

Как и для всех последовательно-параллельных реакций, состав продуктов при хлорировании определяется соотношением исходных реагентов (вступившего в реакцию хлора ко всему органическому веществу). Эти зависимости для 1,2-дихлорэтана и метана представлены на рис. 3, из которого видно, что почти всегда образуются смеси веществ и максимум выхода данного продукта наблюдается при соотношении реагентов, соответствующем стехиометрии его образования из исходных веществ.

Из подобных диаграмм можно вывести кривые селективности для любого из продуктов замещения (рис. 4). Для первого из них селективность всегда падает с ростом мольного отношения Cl₂ : RH. Если целевыми являются последующие продукты замещения, то селективность по ним можно повысить, возвращая на реакцию вещества с недостаточной степенью хлорирования (например, CH₃Cl при получении CH₂Cl₂). В этом случае, если пренебречь потерями, селективность также падает с ростом мольного отношения Cl₂ : RH (рис. 4, кривая 2).

Следовательно, селективность в отношении последовательных реакций хлорирования можно регулировать соотношением реагентов, выбор которого обусловлен экономическими критериями (противопоставление затрат на сырье и расхода энергии на выделение и рециркуляцию непретворенного органического реагента). Оптимальное соотношение реагентов не соответствует максимумам кривых рис. 3: при получении монозамещенного продукта оно равно (0,1...0,2) : 1, дизамещенного – (0,3...0,1) : 1. При получении перхлорпроизводных используют даже избыток хлора по сравнению со стехиометрией реакции, чтобы обеспечить более полное замещение.

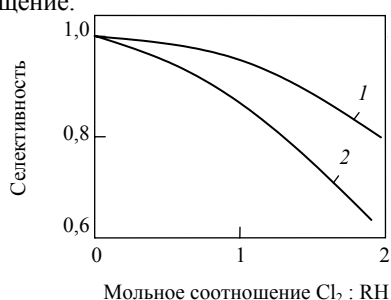


Рис. 4. Зависимость селективности от мольного отношения превращенного хлора к парафину или хлорпарафину:
1 – первый продукт замещения;
2 – второй продукт замещения при возвращении промежуточного вещества на реакцию

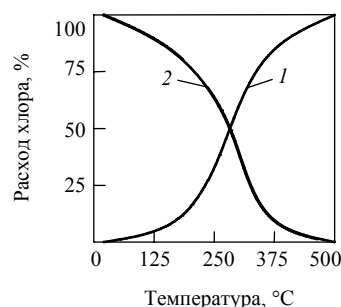
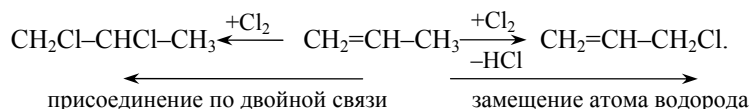
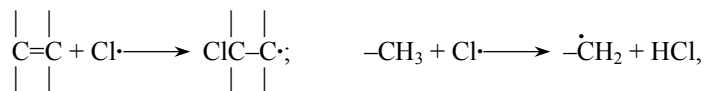


Рис. 5. Соотношение реакций присоединения (1) и замещения (2) при хлорировании пропилена

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



Состав продуктов определяется элементарными стадиями:



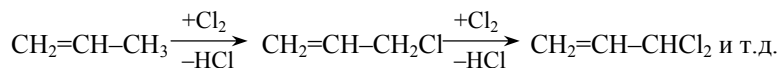
которые при одинаковой молекулярности дают такое же уравнение селективности, как при параллельных реакциях хлорирования парафинов. Энергия активации значительно меньше для первой реакции, поэтому константа скорости второй реакции сильнее зависит от температуры. В результате при высокой температуре преимущественно идет замещение, а при более низкой – присоединение хлора (рис. 5). При этом для большинства олефинов имеется некоторая температура, при которой замещение начинает преобладать над присоединением («критическая» температура хлорирования олефинов). Она равна 270 – 350 °C для этилена, 250 – 300 °C для пропилена, 170 – 200 °C для бутена-2. Олефины, имеющие разветвление при ненасыщенном атоме углерода (изобутен), способны только к реакции заместительного хлорирования.

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

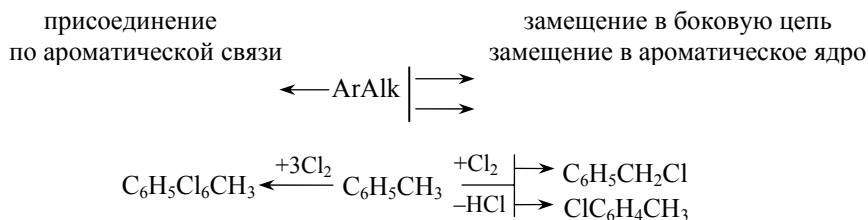


Константы скорости и реакционные способности соответствующих положений молекулы изменяются в противоположном порядке. Различие между ними столь велико, что олефины преимущественно хлорируются в аллильное положение, а продукты замещения при ненасыщенном атоме углерода образуются в незначительном количестве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

Наконец, протекают последовательные реакции замещения:



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

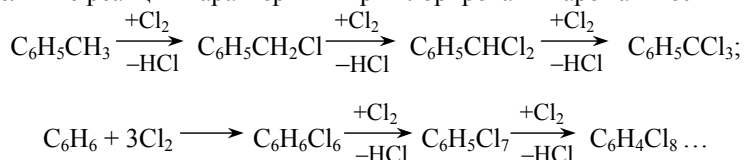


Энергии разрыва связей C–H изменяются в следующем ряду:



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

Последовательно-параллельные реакции характерны и при хлорировании ароматических соединений:



Их подавление достигается выбором оптимального соотношения исходных реагентов.

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

1.1.2. Технология жидкофазного хлорирования

При жидкофазном радикально-цепном хлорировании, проводимом при относительно низких температурах (от 40 до 100...150 °C), почти всегда требуются инициаторы или облучение смеси, что ведет к дополнительным экономическим затратам по сравнению с термическим хлорированием. Поэтому выбор жидкофазного хлорирования оправдан только при получении термически нестабильных веществ, легко отщепляющих HCl (моноклорпарафины с длинной углеродной цепью, полихлориды C_2 и выше), а также соединений, для которых термическое хлорирование менее селективно. Кроме того, жидкофазное хлорирование предпочтительно в случаях введения более чем двух-трех атомов хлора в молекулу, когда высокий тепловой эффект процесса часто не позволяет провести его в газовой фазе из-за низких коэффициентов теплопередачи.

Получаемые продукты:

- *Полихлорпроизводные этана:*
 - 1,1,2-трихлорэтан $\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ – жидкость (температура кипения 113,9 °C); получают из 1,2-дихлорэтана с побочным образованием 1,1,2,2- и 1,1,1,2-тетрахлорэтанов. Применяется для производства мономера – винилиденхлорида $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$;
 - 1,1,1-трихлорэтан, или метилхлороформ CH_3CCl_3 , представляет собой жидкость с температурой кипения 74,1 °C; получают из 1,1-дихлор-этана с побочным образованием 1,1,2-трихлорэтана и тетрахлорэтана. Используется как растворитель;
 - пентахлорэтан $\text{CCl}_3\text{CHCl}_2$ – жидкость (температура кипения 186,8 °C); получают хлорированием 1,2-дихлорэтана или 1,1,2,2-тетрахлорэтана. Применяется для получения тетрахлорэтилена $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ (растворитель);
 - гексахлорэтан CCl_3CCl_3 представляет собой кристаллическое вещество (температура возгонки 185,6 °C); его получают исчерпывающим хлорированием любых хлорэтанов. Он применяется для производства трифтортрихлорэтана $\text{Cl}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ (растворитель), трифторхлорэтилена $\text{CCF}=\text{CF}_2$ (мономер) и фреонов.
- *Хлорпарафины:*
 - хлорпарафин-13, содержащий 12 – 14 % хлора, получают из керосиновой или более узкой фракции ($\text{C}_{12}-\text{C}_{16}$) парафинистой нефти, а также из смеси *n*-парафинов, выделенных из соответствующих фракций. Он представляет собой втор-моноклоралкан с примесью первичного изомера и дихлорпроизводного. Применяют для синтеза ПАВ типа алкиларенсульфонатов;
 - жидкие хлорпарафины содержат от 40 до 49 % хлора и применяются в качестве пластификаторов (особенно для поливинилхлорида) и добавок к смазочным маслам;
 - твердый хлорпарафин содержит 70 – 72 % хлора и применяется как добавка к пластическим массам и каучукам для придания им огнестойкости. Последние два вида продуктов являются смесью полихлорированных соединений; их получают хлорированием мягких или твердых парафинов;

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

• *Хлорпроизводные аренов:*

– бензилхлорид $C_6H_5CH_2Cl$ – жидкость с температурой кипения $179,3\text{ }^{\circ}C$; применяют для введения бензильной группы в различные вещества. Получают хлорированием толуола с побочным образованием бензальхлорида $C_6H_5CHCl_2$, бензотрихлорида $C_6H_5CCl_3$ и хлортолуолов;

– *n*-ксилидендихлорид $ClCH_2C_6H_4CH_2Cl$ производят хлорированием *n*-ксилола и используют для синтеза термостойких полимеров;

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

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

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

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

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

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

При использовании химических инициаторов выбор температуры обусловлен достаточно высокой скоростью их разложения – температура равна $70 - 100\text{ }^{\circ}C$ для 2,2-азо-*бис*-изобутиронитрила и $100 - 120\text{ }^{\circ}C$ для пероксида бензоила. При этом температура и концентрация инициатора взаимосвязаны. Во-первых, при какой-то средней длине цепи концентрация инициатора не может быть ниже, чем число молей атомов хлора, вводимых на 1 л реакционной массы, деленное на удвоенную длину цепи (поскольку каждая молекула инициатора зарождает две цепи). Во-вторых, сама длина цепи при ее квадратичном обрыве обратно пропорциональна квадратному корню из скорости зарождения цепи и снижается при повышении температуры и концентрации инициатора. Вследствие этого расход инициатора на единицу количества продукта выражается дифференциальным уравнением:

$$d[I]/d[B] = A [I]^{0,5} e^{-E/2RT}$$

где I – инициатор, E – энергия активации термического разложения инициатора; B – продукт; A – коэффициент пропорциональности.

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

Реакционный узел (как и весь процесс жидкофазного хлорирования) можно выполнить и периодическим, и непрерывно действующим. Независимо от этого основной аппарат (хлоратор) должен быть снабжен барботером для хлора, холодильниками для отвода выделяющегося тепла, обратным холодильником или газоотделителем на линии отходящего газа (HCl), необходимыми коммуникациями и контрольно-измерительными приборами. В реакторе для фотохимического хлорирования имеются также приспособления для облучения реакционной массы (внутренние ртутно-кварцевые лампы, защищенные плафонами, или наружные лампы, освещающие реактор через застекленные «окна» в корпусе). Схемы типичных реакторов для жидкофазного радикально-цепного хлорирования изображены на рис. 6.

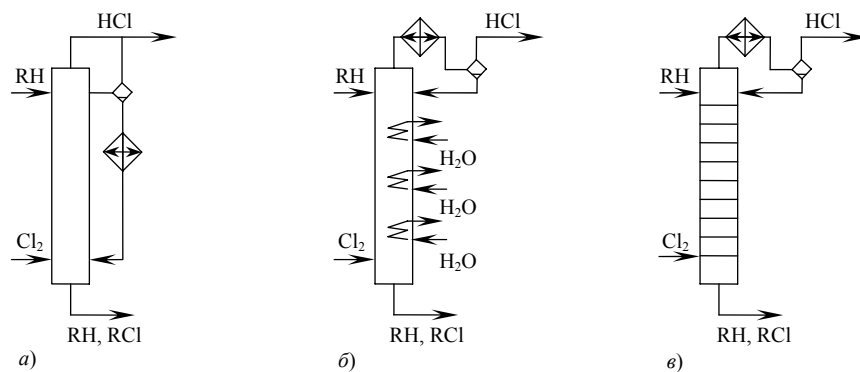


Рис. 6. Хлораторы для жидкофазного радикально-цепного хлорирования:

а – реактор периодического действия с выносным охлаждением; *б* – реактор

непрерывного действия с внутренним охлаждением; *в* – реактор непрерывного действия со съемом тепла за счет испарения

Первый из них (рис. 6, *а*) предназначен для периодических процессов и представляет собой барботажную пустотелую колонну с выносным охлаждением. Циркуляция реакционной массы через холодильник осуществляется принудительно (при помощи насоса) или естественно (под влиянием разности плотностей относительно горячей и наполненной пузырьками газа жидкости в колонне и более холодной и не содержащей газа жидкости в циркуляционном контуре). Таким способом получают полихлорпарафины. При хлорировании полимеров в растворе можно отводить тепло реакции за счет испарения растворителя, который конденсируется и возвращается в реактор с помощью обратного холодильника.

Непрерывный вариант реактора с выносным охлаждением мало пригоден из-за сильного перемешивания смеси и снижения селективности. По этой причине непрерывно действующие реакторы выполняют в виде барботажной колонны с внутренним охлаждением (рис. 6, *б*) при помощи змеевиков (иногда при помощи водяной рубашки) и с обратным конденсатором. Жидкость и газ обычно движутся противотоком, причем для снижения продольного перемешивания и повышения селективности выгодно секционировать реактор, установив по его высоте ряд тарелок или организовав каскад реакторов.

При хлорировании низкокипящих веществ (1,1- и 1,2-дихлорэтаны) выделяющееся тепло можно отводить за счет испарения этих веществ в токе HCl. В этом случае внутреннее охлаждение оказывается ненужным, и эту роль принимает на себя обратный холодильник (рис. 6, *в*).

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

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

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

Переработка жидкой реакционной массы состоит в очистке от растворенного HCl и в выделении продуктов. Для очистки от HCl применяют несколько способов (рис. 7).

При получении малолетучих веществ (хлорпарафины, бензилхлорид, гексахлоран, хлорсилолы) HCl отдувают в колонне азотом или воздухом (рис. 7, *а*). В остальных случаях применяют промывку жидкости в экстракционных колоннах водой, водной щелочью и снова водой при противоточном движении фаз (рис. 7, *б*). Это приводит к образованию значительного количества сточных вод. На других установках HCl отгоняют вместе с избыточным исходным реагентом в ректификационной колонне (рис. 7, *в*) с последующей конденсацией жидкости, ее возвращением на реакцию и выводом HCl в линию отходящего газа. Схемы, исключаящие промывку, являются наиболее прогрессивными.

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

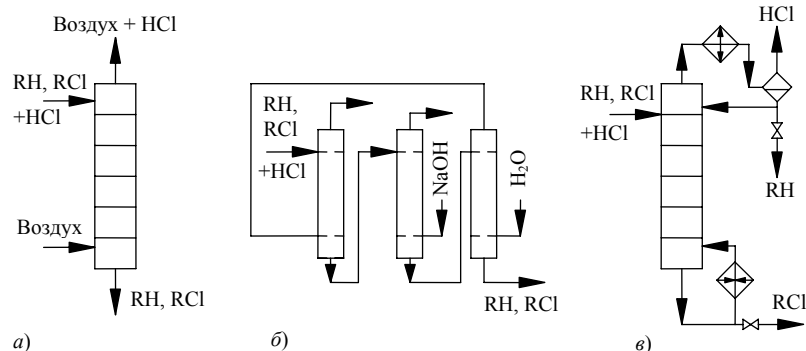


Рис. 7. Схемы очистки продуктов хлорирования от HCl:

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

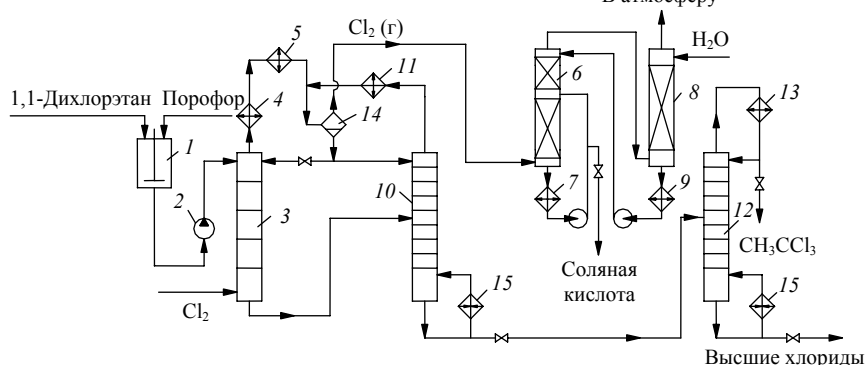


Рис. 8. Технологическая схема получения 1,1,1-трихлорэтана:

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

Технологическая схема жидкофазного радикально-цепного хлорирования рассмотрена на примере синтеза метилхлороформа из 1,1-дихлорэтана (рис. 8). Она почти без изменений применима для получения 1,1,2-трихлорэтана из 1,2-дихлорэтана.

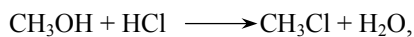
В одном из двух сборников *1* готовят раствор порофора нужной концентрации в 1,1-дихлорэтано. Полученный раствор непрерывно подают насосом *2* в верхнюю часть хлоратора *3*, а вниз вводят газообразный хлор. Отвод тепла реакции достигается за счет испарения 1,1-дихлорэтана в токе HCl под давлением 0,2 – 0,3 МПа. Его пары конденсируются в обратных холодильниках *4* и *5*, конденсат возвращается в реактор. Ввиду постепенного обогащения реакционной массы более высококипящим метилхлороформом температура жидкости на тарелках увеличивается сверху вниз от 70 до 100 °С, что создает близкий к оптимальному профиль температуры в реакторе. Газ увлекает с собой пары 1,1-дихлорэтана, и для снижения его потерь газ охлаждают рассолом в обратном конденсаторе *5*, откуда конденсат стекает обратно в хлоратор. Газ, очищенный от паров органических веществ, поступает на абсорбцию HCl в скруббер *6*, орошаемый разбавленной соляной кислотой. Ввиду большого выделения тепла при абсорбции HCl и с целью получения концентрированной соляной кислоты (30 – 33 %), нижняя половина скруббера включена в систему циркуляции этой кислоты через графитовый холодильник *7*. Остаток HCl поглощают водой в скруббере *8*, а отходящий газ выводится в атмосферу; соляную кислоту (5 – 7 %) , полученную в скруббере *8*, направляют после охлаждения в холодильник *9* на «укрепление» в скруббер *6*. Жидкая реакционная масса с низа хлоратора *3* поступает в ректификационную колонну *10*, снабженную кипятильником и конденсатором-дефлегматором *11*; там отгоняют 1,1-дихлорэтан и HCl. Хлороводород отделяют от конденсата и направляют в линию газа, отходящего из хлоратора. Конденсат частично служит орошением колонны, а остальное его количество (рециркулят) возвращают в верхнюю часть хлоратора. Кубовую жидкость колонны *10* направляют в колонну *12*, где в виде дистиллята получают метилхлороформ. Остаток от ректификации содержит значительное количество 1,1,2-трихлорэтана и тетрахлорэтаны. Из них можно выделить трихлорэтан (для получения винилиденхлорида), а тетрахлорэтаны – использовать для получения трихлорэтилена или других органических продуктов.

1.1.3. Технология газофазного хлорирования

Получаемые продукты. Хлорированием в газовой фазе получают небольшое число продуктов, а именно хлорпроизводные метана, аллил- и метилхлориды, дихлорбутены.

Хлорпроизводные метана имеют важное практическое значение. *Хлорметан* CH₃Cl (при атмосферном давлении – газ, температура конденсации –23,7 °С) применяют как метилирующий агент. *Метиленхлорид* (дихлорметан) CH₂Cl₂ (жидкость, температура кипения 39,8 °С) используют в качестве растворителя. *Хлороформ* (трихлорметан) CHCl₃ (жидкость, температура кипения 61,2 °С) применяют для получения хладагента – фреона CHClF₂ и тетрафторэтилена CF₂=CF₂ (мономер). *Тетрахлорметан* (тетрахлористый углерод) CCl₄ (жидкость, температура кипения 76,5 °С) применяют как растворитель, компонент некоторых пестицидов и для получения фреонов (CCl₂F₂ и CCl₃F).

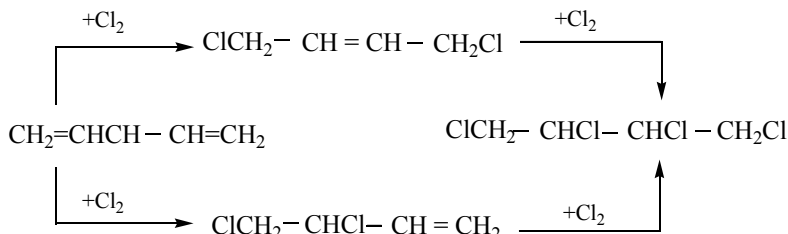
Все эти производные можно получать хлорированием метана в виде смесей разного состава. Однако для синтеза хлорметана предпочитают другой способ – гидрохлорирование метанола:



позволяющий получить более чистый продукт.

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

1,4-Дихлорбутен-2 $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ и 1,2-дихлорбутен-3 $\text{ClCH}_2\text{CHClCH}=\text{CH}_2$ получают аддитивным радикально-цепным хлорированием в газовой фазе. Исходным сырьем служит бутадиен-1,3. Вначале получается смесь дихлорбутенов, а затем происходит насыщение двойной связи с образованием тетрахлорбутана:



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

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

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

Важным обстоятельством является выбор температуры и соотношения реагентов. При получении аллил- и металлилхлоридов целевыми являются продукты введения одного атома хлора, поэтому процесс ведут при избытке соответствующих углеводородов, но не слишком большом, так как дихлориды тоже находят применение. Если мольное отношение углеводородов к хлору составляет 5 : 1 при синтезе аллилхлорида и 2 : 1 при получении металлилхлорида, выход этих хлорпроизводных доходит до 80 %, причем избыток углеводорода отделяют и возвращают на реакцию. При производстве аллилхлорида выбор температуры обусловлен высокой селективностью замещения по сравнению с присоединением (рис. 5), и реакцию проводят при $500 - 520^\circ\text{C}$. В случае металлилхлорида, когда присоединение незначительно, процесс осуществляют при $150 - 200^\circ\text{C}$. Наконец, синтез дихлорбутенов ведут при $\approx 300^\circ\text{C}$ и избытке бутадиена-1,3.

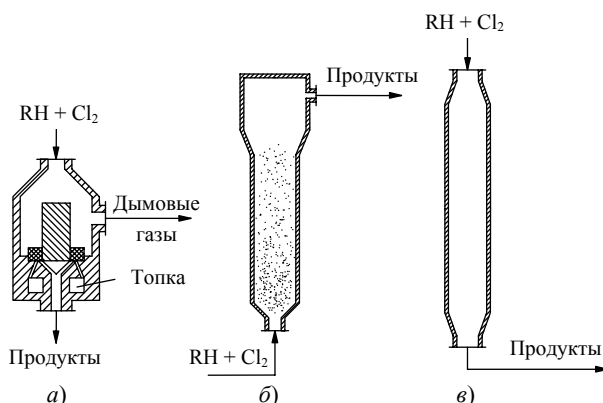


Рис. 9. Реакторы для газовой фазы хлорирования с насадкой-теплоносителем (а), с псевдоожиженным слоем теплоносителя (катализатора) (б) и с предварительным подогревом смеси (в)

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

Хлорирование в газовой фазе всегда осуществляют при атмосферном давлении, непрерывно пропуская смесь реагентов через хлоратор. Важным является смешение исходных веществ, обеспечивающее мгновенную гомогенизацию смеси. Для

этого служат специальные смесители, например тангенциального типа, в которых происходит интенсивное завихрение и перемешивание смеси.

Реакторы для хлорирования в газовой фазе бывают трех основных типов (рис. 9). Общими для них являются защита стального корпуса керамической футеровкой (от действия высоких температур и коррозии), а также автотермичность протекающего в них процесса. Последнее достигается тем, что выделяющееся при реакции тепло расходуется на нагревание смеси до нужной температуры и на потери в окружающую среду. При этом в зависимости от теплового баланса процесса приходится подавать реагенты в хлоратор холодными (при синтезе полихлоридов метана, когда тепловой эффект реакций очень велик) или предварительно подогретыми (при получении аллилхлорида).

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

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

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

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

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

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

Технологическая схема производства аллилхлорида изображена на рис. 10. Жидкий хлор испаряют в аппарате 1 и немного нагревают его пары в подогревателе 2, после чего они через расходомер поступают в хлоратор 4. Пропилен нагревают до 350°C в трубчатой печи 3, и он также идет в верхнюю часть хлоратора, играющую роль смесителя. Горячие реакционные газы проходят циклон 5, где отделяются кокс и сажа, а затем – холодильник 6, где можно получать энергетический пар, после чего поступают в отпарно-конденсационную колонну 7. Она орошается жидким пропиленом, за счет испарения которого газ охлаждается, и из него полностью конденсируются все хлорпроизводные.

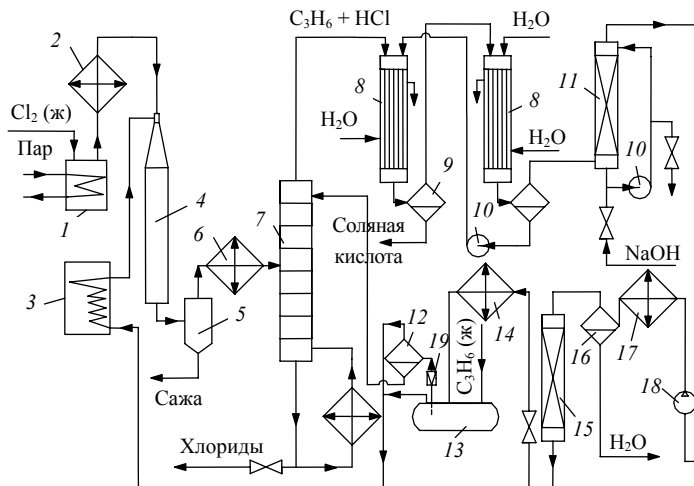


Рис. 10. Технологическая схема производства аллилхлорида:

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

Пропилен и HCl с верха колонны 7 поступают на абсорбцию хлорида водорода с получением концентрированной соляной кислоты. На рисунке показана схема пленочной абсорбции в графитовых кожухотрубных аппаратах 8, в которых тепло абсорбции снимается водой, что позволяет получить наиболее концентрированную соляную кислоту. В каждом из абсорберов 8 газ и вода (или соляная кислота) движутся прямококом сверху вниз, но в то же время осуществляется и их противоток – за счет подачи воды в последний по ходу газа абсорбер и слабой кислоты – в первый. Газ после второго сепаратора 9 дополнительно очищают от HCl в щелочном скруббере 11, а непревращенный пропилен сжимают компрессором 18 до давления 1,5 – 2,0 МПа.

Сжатый пропилен охлаждают в холодильнике 17 и отделяют от сконденсировавшейся воды в сепараторе 16, после чего газ проходит осушку в адсорбере 15 на Al_2O_3 . Часть сухого пропилена в газообразном состоянии дросселируют, он поступает в трубчатую печь 3 и оттуда – на реакцию. Остальное количество конденсируется в аппарате 14 и собирается в емкости

13. Жидкий пропилен дросселируют, при этом он охлаждается и частично испаряется. Эти пары вместе с газом из емкости 13 объединяют с пропиленом, идущим на реакцию, и жидкий пропилен поступает на орошение колонны 7.

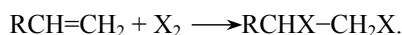
Свежую пропиленовую фракцию в зависимости от ее давления, агрегатного состояния и степени осушки можно подавать в разные точки технологической схемы. Жидкую сухую фракцию вводят под давлением в емкость 13. При циркуляции в газе накапливаются инертные примеси, и во избежание чрезмерного разбавления небольшую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

1.2. ИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

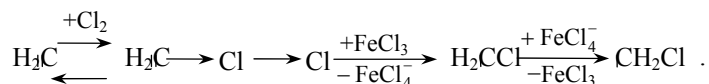
К этим процессам относятся присоединение галогенов по двойной и тройной связям, хлоргидринирование олефинов, реакции гидрохлорирования, замещения в ароматическое ядро и хлорирования некоторых кислород- и азотсодержащих соединений.

1.2.1. Присоединение галогенов по C=C-связям

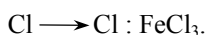
Пропуская исходные реагенты через жидкую фазу, которой обычно является продукт реакции, легко осуществить присоединение хлора или брома по двойной связи:



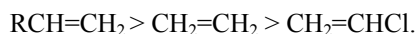
Эта реакция протекает достаточно быстро даже при низких температурах, но ее ускоряют катализаторы типа апротонных кислот (например, FeCl_3). Механизм процесса состоит в электрофильном присоединении с промежуточным образованием π - и σ -комплексов:



Роль FeCl_3 объясняют не только ускорением стадии перехода π -комплекса в σ -комплекс, но также образованием комплекса



Реакционная способность олефинов зависит от стабильности промежуточного катиона и изменяется следующим образом:

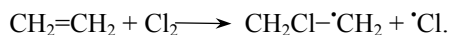


К присоединению хлора способен и ацетилен:



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

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



Для подавления этого процесса можно снизить температуру, но более эффективно применять ингибиторы цепных реакций и катализаторы апротонного типа. Один из возможных ингибиторов, а именно кислород, уже содержится в электролитическом хлор-газе, который и используют во всех рассматриваемых процессах. Добавление катализаторов, ускоряя присоединение, способствует повышению его селективности. В результате совместного действия кислорода и катализатора выход побочного продукта замещения при хлорировании этилена снижается с 10 до 0,5 – 2 %.

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

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

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

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

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

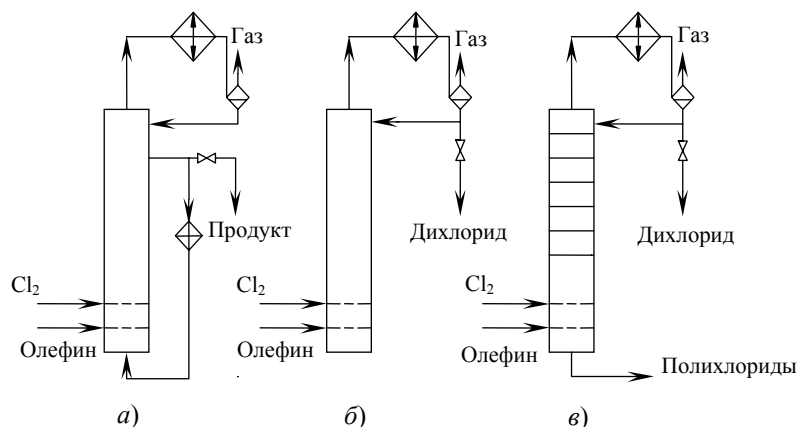


Рис. 11. Реакционные узлы для ионно-каталитического хлорирования в жидкой фазе:

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

Процесс осуществляют путем барботирования газообразных реагентов через жидкий продукт, в растворе которого и протекает взаимодействие. Процесс проводят при 70 – 100 °С, для подавления замещения используют ингибирующее действие кислорода и катализатор. Последним служит специально приготовленный FeCl₃ или чугунные брусочки, укладываемые в реакторе и образующие FeCl₃ под действием хлора. Соотношение органического реагента и хлора берут в этом случае близким к стехиометрическому лишь с небольшим избытком олефина (≈ 5 %), чтобы обеспечить полное исчерпание хлора.

Реакционные узлы для этих процессов бывают трех типов (рис. 11). В первом случае реакцию проводят в барботажной колонне (схема *а*) с выносным охлаждением и обратным холодильником, в котором из отходящего газа конденсируются унесенные пары продуктов. Конденсат возвращают в реактор, а накапливающийся продукт выводят через боковой перелив и направляют на дальнейшую переработку. В случае хлорирования ацетилена при указанном способе подвода реагентов в колонне наблюдаются вспышки, поэтому хлор вводят в циркуляционный контур, получая предварительно его раствор в тетра-хлорэтано, который затем реагирует с барботирующим ацетиленом.

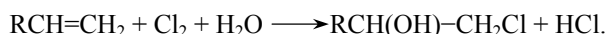
При получении сравнительно летучего 1,2-дихлорэтана значительная часть выделяющегося тепла снимается обратным конденсатором. Более того, выносной холодильник можно вообще устранить и отводить тепло за счет испарения. Дальнейшим усовершенствованием явилась ликвидация бокового слива продукта и организация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

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

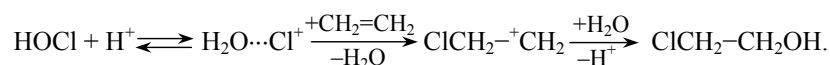
Отходящий газ обрабатывают так же, как при жидкофазном радикально-цепном хлорировании, но с тем отличием, что ввиду незначительного количества HCl его обычно поглощают водой, сбрасывая разбавленную соляную кислоту в канализацию. Лучше, однако, для снижения количества сточных вод получать более концентрированную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

1.2.2. Хлоргидринирование

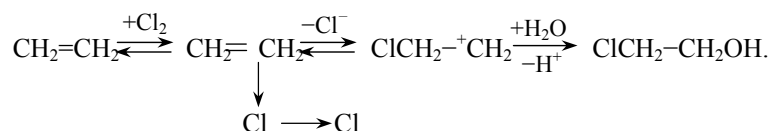
В апротонных растворителях при действии хлора на олефины в водной среде образуются хлоргидрины:



Вначале считалось, что хлоргидринирование идет путем присоединения хлорноватистой кислоты, образующейся при гидролизе хлора водой ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{HCl}$), вследствие чего реакцию называли гипохлорированием. Позже выяснилось, что хлорноватистая кислота в нейтральной среде реагирует с олефинами очень медленно, но процесс сильно ускоряется при повышении кислотности раствора. Это объясняют образованием гидратированного катиона хлора, который является сильным электрофильным агентом, способным присоединяться по двойной связи олефина, давая σ -комплекс и затем при взаимодействии с водой – хлоргидрин:



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



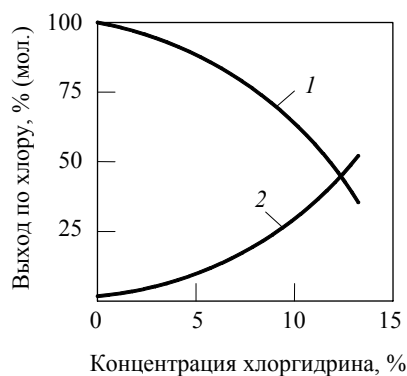


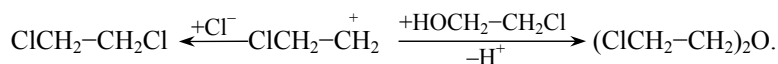
Рис. 12. Зависимость выхода хлоргидрина (1) и дихлорида (2) при хлоргидринировании этилена от концентрации хлоргидрина в растворе

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



При этом для гомологов этилена и их производных хлоргидринирование протекает таким образом, что хлор (подобно протону при присоединении кислот к олефинам) связывается преимущественно с наиболее гидрированным атомом углерода.

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



Эти побочные реакции являются последовательными по отношению к хлоргидринированию, поэтому селективность сильно зависит от концентрации анионов Cl^- и хлоргидрина в получаемом водном растворе. Эта зависимость, типичная для всех процессов хлоргидринирования, изображена на рис. 12.

Удовлетворительный выход целевого продукта достигается лишь при получении разбавленных водных растворов хлоргидринов. Селективность зависит также от типа применяемого реактора, который выгоднее делать более близким к модели идеального вытеснения.

Получаемые продукты. Промышленное значение этого процесса состоит в том, что хлоргидрины при обработке щелочами дают α -оксиды олефинов $\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$.

Пропиленхлоргидрин $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ с примесью его изомера получается при хлоргидринировании пропилена в виде водного раствора (7 – 8 %). Побочно образуются 1,2-дихлорпропан и β,β' -дихлордиизопр-пиловый эфир $\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)\text{CHOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$. Пропиленхлоргидрин применяют для производства пропиленоксида.

Дихлоргидрин глицерина $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ вместе с его изомером $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ получают хлоргидринированием аллилхлорида в виде водного раствора (5 %); побочными продуктами являются 1,2,3-трихлор-пропан и смесь тетра-хлорпропиловых и изопр-пиловых эфиров. Оба ди-хлоргидрина при обработке щелочью дают эпихлоргидрин $\text{ClCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$.

Технология процесса. Существуют два метода хлоргидринирования. По первому (рис. 13, а) пропилен и хлор барботируют через водный раствор продуктов, находящихся в пустотелой колонне, защищенной от коррозии керамическими плитками. В низ колонны подают также воду, за счет нагревания которой отводят выделяющееся тепло. Если в газах есть инертные примеси, снимают часть тепла за счет испарения при помощи обратного конденсатора. Вместе с водой испаряется и дихлорпропан. Пары конденсируют и разделяют конденсат в сепараторе. Воду возвращают в колонну, а 1,2-дихлорпропан после очистки выпускают как товарный продукт. Раствор хлоргидрина сливается через боковой перелив; его нейтрализуют известняком, направляя на синтез пропиленоксида.

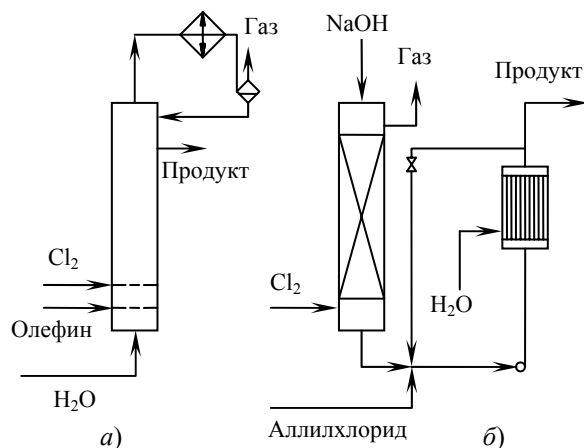
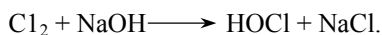


Рис. 13. Реакционные узлы для хлоргидринирования:
 а — барботажная колонна с обратным конденсатором; б — реакционный узел с получением раздельно гипохлорита и хлоргидринированием в трубчатом реакторе с рециркуляцией

Такой же способ применяют для получения дихлоргидрина глицерина, но аллилхлорид вводят в виде паров, разбавляя его газом-носителем. Аллилхлорид и хлор хорошо растворяются в органической фазе продуктов, где будет протекать присоединение хлора, поэтому для повышения селективности важно усиленное диспергирование смеси.

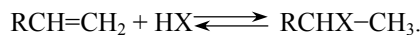
При синтезе дихлоргидрина глицерина применяют и другой способ проведения реакции, состоящий в предварительном приготовлении раствора хлорноватистой кислоты ($\text{pH} = 5$) и последующем хлоргидринировании. Указанный раствор готовят, пропуская хлор через водный раствор карбонатов или гидроксидов натрия и кальция:



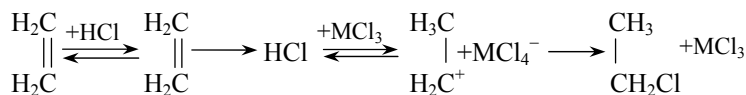
Затем раствор смешивают с аллилхлоридом и прокачивают через трубчатый охлаждаемый реактор, возвращая часть смеси на циркуляцию (рис. 13, б). Выход хлоргидринов составляет 80 – 85 %.

1.2.3. Гидрогалогенирование по $\text{C}=\text{C}$ -связи

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



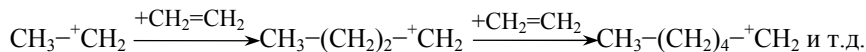
Реакционная способность разных галогеноводородов возрастает в ряду, противоположном активности свободных галогенов ($\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$). При этом HI и HBr нередко присоединяются без катализаторов, но для гидрохлорирования катализаторы необходимы. Катализаторами служат апротонные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



или промежуточным образованием металлхлористоводородной кислоты HAlCl_4 (или HFeCl_4), в которой протон приобретает высокую активность.

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

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



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

Получаемые продукты. Наиболее ценным из них является *этилхлорид* $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, представляющий собой при нормальных условиях газ (температура конденсации $+12,3^\circ\text{C}$). Его получают присоединением HCl к этилену при катализе AlCl_3 ; побочно образуются низшие полимеры. Этилхлорид широко применяют как этилирующий агент при производстве диэтилдихлорсилана $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, тетраэтилсвинца $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, этилмеркаптана $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ и этилцеллюлозы, а также для местной анестезии в медицине.

Аналогично из этилена и HBr получают *этилбромид* $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Это жидкость (температура кипения $38,4^\circ\text{C}$), применяемая для приготовления раствора тетраэтилсвинца.

Другие процессы гидрохлорирования связаны с производством *метилхлороформа* (растворитель). В одном из методов его получения исходят из винилхлорида, который гидрохлорируют в 1,1-дихлорэтан (этилиденхлорид) CH_3CHCl_2 (жидкость; тем-

пература кипения 57,3 °С) и хлорируют последний радикально-цепным путем в метилхлороформ. В другом методе исходят из 1,2-дихлорэтана через промежуточные стадии образования 1,1,2-трихлор-этана, винилиденхлорида и гидрохлорирования последнего в метилхлороформ.

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

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

Процесс осуществляют в реакторах типа барботажных колонн, причем схема реакционного узла аналогична изображенному на рис. 11, а. Из отходящего газа после холодильника отделяют конденсат, а избыточный хлорид водорода направляют на абсорбцию водой. Жидкий продукт, стекающий через боковой перелив колонны, нейтрализуют щелочью и перегоняют. В случае синтеза хлорэтана кроме описанной схемы, возможна и другая (рис. 11, б), когда выделяющееся тепло отводится только обратным конденсатором за счет испарения продукта в реакторе. Из-за высокой летучести хлорэтана его необходимо извлекать из отходящего газа (абсорбцией или адсорбцией).

1.2.4. Гидрохлорирование по C≡C-связи

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



Реакция в некоторой степени обратима, но при умеренных температурах равновесие почти полностью смещено вправо. Присоединение HCl к ацетилену протекает последовательно – с образованием винилхлорида и 1,1-дихлорэтана:



Поэтому гидрохлорирование ацетилена и его гомологов проводят в присутствии селективных катализаторов, ускоряющих только первую стадию присоединения. Для этой цели эффективными являются соли двухвалентной ртути и одновалентной меди. Из солей двухвалентной ртути применяют сулему HgCl₂. Кроме основной реакции она сильно ускоряет и гидратацию ацетилена с образованием ацетальдегида. По этой причине, а также из-за дезактивирования сулемы в солянокислых растворах ее используют в газофазном процессе при 150 – 200 °С, применяя возможно более сухие реагенты. При этом побочно образуются ацетальдегид (за счет небольшой примеси влаги) и 1,1-дихлорэтан, но выход последнего не превышает 1 %.

Для жидкофазного гидрохлорирования пригодна соль одновалентной меди, так как она не дезактивируется и мало ускоряет взаимодействие ацетиленовых соединений с водой. Катализатор представляет собой раствор Cu₂Cl₂ в соляной кислоте, содержащей хлорид аммония.

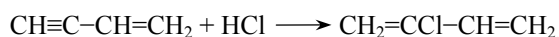
В присутствии Cu₂Cl₂ развивается побочный процесс димеризации ацетилена, приводящий к винилацетилену:



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

Получаемые продукты. Винилхлорид CH₂ = CHCl (бесцветный газ, температура конденсации –13,9 °С) – один из важнейших мономеров, широко применяемый для получения разнообразных полимерных материалов. Он служит также промежуточным продуктом для синтеза 1,1,2-трихлорэтана, винилиденхлорида, метилхлороформа.

Хлоропрен CH₂=CClCH=CH₂ (жидкость; температура кипения 59,4 °С) получают в промышленности жидкофазным гидрохлорированием винилацетилена при 40 – 60 °С в присутствии Cu₂Cl₂:



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

Производство винилхлорида из ацетилена. Промышленный синтез винилхлорида из ацетилена и хлорида водорода представляет собой газофазный гетерогенно-каталитический процесс. Катализатор готовят, пропитывая активный уголь водным раствором сулемы, с последующей сушкой. В полученном катализаторе содержится 10 % (мас.) HgCl₂. Ввиду сильной токсичности сулемы и взрывоопасности ацетилена предъявляются жесткие требования в отношении техники безопасности и охраны труда.

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

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

Технологическая схема производства представлена на рис. 14.

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

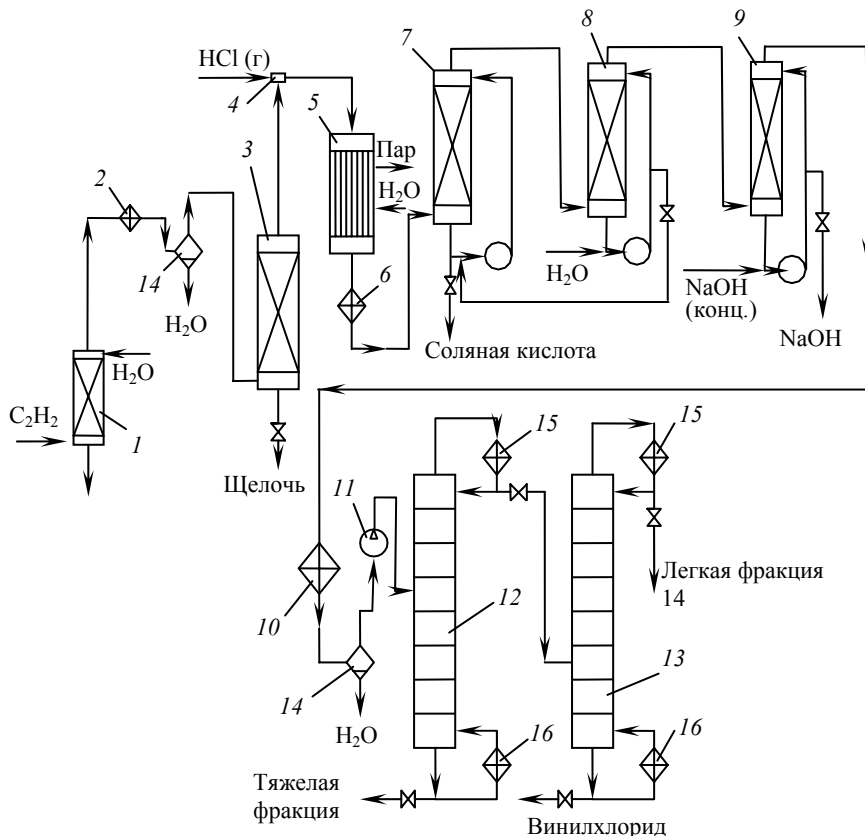


Рис. 14. Технологическая схема получения винилхлорида гидрохлорированием ацетилена:

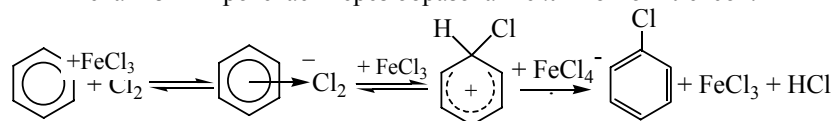
1 – огнепреградитель; 2, 6, 10 – холодильники; 3 – осушительная колонна;
4 – смеситель; 5 – реактор; 7 – 9 – скрубберы; 11 – компрессор;
12, 13 – ректификационные колонны; 14 – сепаратор; 15 – дефлегматор;
16 – кипятильник

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

1.2.5. Хлорирование ароматических соединений в ядро

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

Катализаторами хлорирования в ядро, как и присоединения хлора и HCl к олефинам, являются апротонные кислоты, из которых практическое значение приобрел наиболее дешевый FeCl₃. Для этой цели применяют и железо, в ходе реакции генерирующее FeCl₃. В присутствии катализаторов, в отличие от высокотемпературного радикально-цепного хлорирования, реакция имеет электрофильный механизм и протекает через образование π- и σ-комплексов:

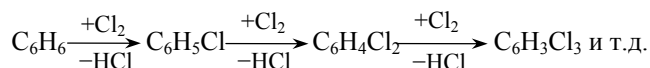


Другое объяснение состоит в предварительном образовании комплекса Cl→ClFeCl₃, в котором один из атомов хлора приобретает высокую электрофильность.

Влияние заместителей в ароматическом ядре различно. Электронодонорные группы (CH₃–, HO–) активируют ядро и направляют замещение преимущественно в *орто*- и *пара*-положения. Электроноакцепторные группы (–NO₂) дезактивируют ядро и направляют замещение предпочтительно в *мета*-положение. Наконец, атомы галогена, дезактивируя ядро, направляют следующий атом хлора большей частью в *орто*- и *пара*-положения. Хлорирование очень чувствительно к влиянию за-

местителей. Так, толуол хлорируется во много раз быстрее бензола, а фенол вступает в реакцию даже в отсутствие катализаторов.

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



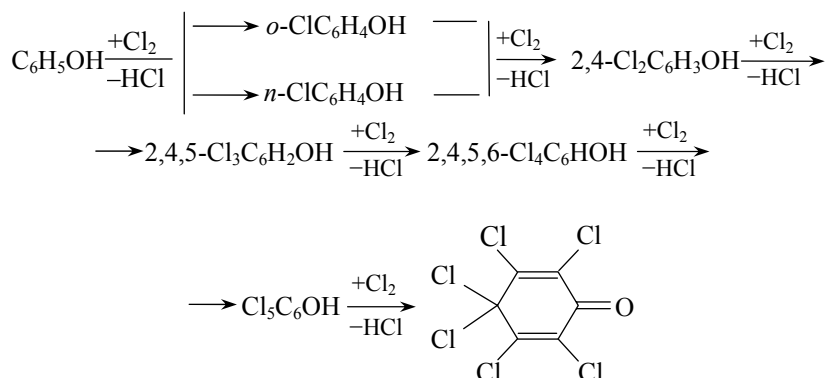
В этой системе реакций из-за дезактивирующего влияния хлора каждая последующая стадия протекает медленнее предыдущей, причем различие в их скоростях больше, чем при хлорировании парафинов (например, хлорбензол хлорируется в 8 раз медленнее бензола). Селективность процесса регулируют, как и при других реакциях заместительного хлорирования, изменяя соотношение хлора и ароматического соединения.

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

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

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

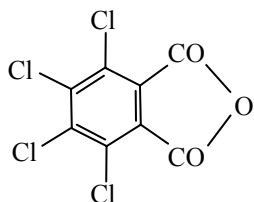
При хлорировании фенола последовательно образуются следующие хлорфенолы:



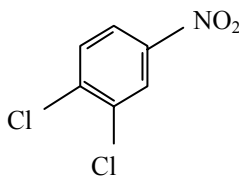
Пентахлорфенол получают хлорированием трихлорфенолов или щелочным гидролизом гексахлорбензола и применяют как промышленный антисептик, в особенности для консервации древесины. Для этой же цели, а также в качестве гербицида используют **пентахлорфенолят натрия** $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{ONa}$. 2,4-Дихлорфенол и 2,4,5-трихлорфенол получают хлорированием фенола. Они являются промежуточными продуктами для синтеза гербицидов – продуктов их конденсации с солью монохлоруксусной кислоты (препараты 2,4-Д и 2,4,5-Т), имеющих общую формулу $\text{ArOCH}_2\text{COONa}$.

Из других продуктов хлорирования ароматических углеводородов упомянем тетрахлорфталевый ангидрид и 3,4-дихлорнитробензол.

Тетрахлорфталевый ангидрид (1) получают из фталевого ангидрида и применяют для получения негорючих полимерных материалов. 3,4-Дихлорнитробензол (2), синтезируемый хлорированием *п*-хлорнитро-бензола, является промежуточным продуктом при синтезе гербицидов.



(1)



(2)

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

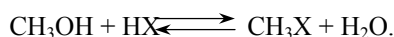
Подготовка сырья состоит в осушке хлор-газа серной кислотой и осушке органического реагента азеотропным методом или другими способами.

Процесс хлорирования осуществляют периодически или непрерывно, причем в обоих случаях очень важен способ отвода большого количества тепла. Процесс проводят при температуре 70 – 100 °С, отводя тепло за счет испарения избыточного бензола при помощи обратного конденсатора. Такой же метод применяют для хлорирования более высококипящих веществ, когда процесс ведут в растворе легкокипящего растворителя (например, в растворе 1,2-дихлорэтана). В этих случаях оформление реакционного узла аналогично изображенному на рис. 6, в, причем, для подавления побочных реакций более глубокого хлорирования целесообразно секционировать колонну тарелками. Хлорирование некоторых высококипящих веществ (фенол, нафталин) проводят, однако, и в жидкой массе или в расплаве веществ без применения растворителя. Тогда тепло отводят при помощи внутренних или выносных холодильников, используя для периодического и непрерывных процессов реакционные узлы, подобные изображенным на рис. 6 а и б. При введении нескольких атомов хлора и происходящих при этом снижении скорости реакции и повышении температуры плавления смеси постепенно увеличивают температуру реакции до 150 – 180 °С.

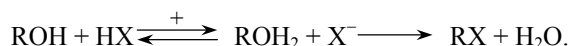
Переработка отходящего газа состоит в улавливании летучих хлорорганических веществ (путем охлаждения или абсорбции) и утилизации HCl с получением концентрированной соляной кислоты. Оформление этого узла аналогично изображенному на рис. 7. Переработка жидких продуктов заключается в нейтрализации HCl и катализатора водой и водной щелочью, после чего продукты выделяют перегонкой или кристаллизацией.

1.2.6. Галогенирование кислород- и азотсодержащих соединений

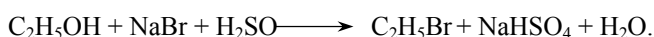
Гидрогалогенирование спиртов состоит в замещении OH-группы на атомы хлора или брома. Оно происходит при действии на спирты HCl (или HBr) по обратимой экзотермической реакции:



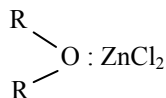
В случае третичных, вторичных и высших первичных спиртов реакцию можно проводить в жидкой фазе без катализаторов, смещая равновесие за счет отгонки воды или хлорпроизводного. Механизм реакции состоит в протонировании спирта и последующем нуклеофильном замещении группы $^+\text{OH}_2$:



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



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



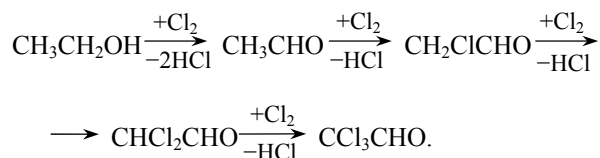
или в образовании сильной кислоты H_2ZnCl_4 , протонирующей спирт.

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

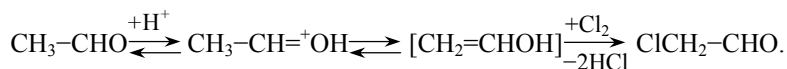
Гидрогалогенированием спиртов получают **этилбромид** $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и **метилбромид** CH_3Br , а также некоторые высшие хлоралканы и хлоргидрины многоатомных спиртов, например **дихлоргидрин пентаэритрита** (1) и **трихлоргидрин пентаэритрита** (2), которые получают из безводного HCl и пентаэритрита в присутствии уксусной кислоты; их применяют для получения мономера бис(хлорметил)оксоциклобутана (3):



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



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



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

В промышленности хлораль получают хлорированием этанола, причем первые стадии протекают с высокой скоростью, а заключительная – сравнительно медленно. В связи с этим при периодическом процессе постепенно повышают температуру от 40 до $80 - 90^\circ\text{C}$. Непрерывный синтез осуществляют в каскаде из двух барботажных колонн с противотоком газа и жидкости (рис. 15).

В первую колонну 1, где охлаждением поддерживают температуру $55 - 65^\circ\text{C}$, подают спирт и смесь хлора с HCl после второй ступени. Жидкость, содержащая смесь хлорацетальдегидов, их ацеталей и полуацеталей, перетекает во вторую колонну, работающую при 90°C , куда подают хлор и воду. Назначение воды – гидролиз ацеталей, что обеспечивает более полное использование спирта.

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



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

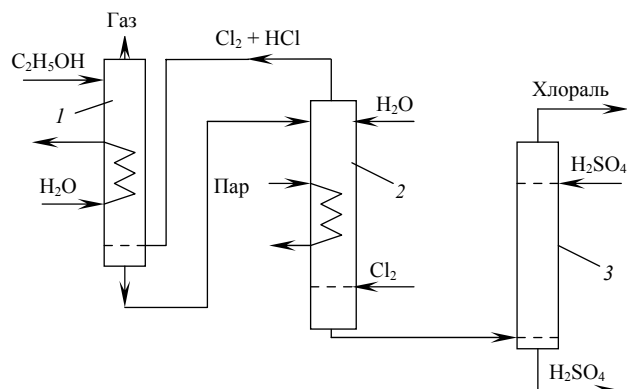
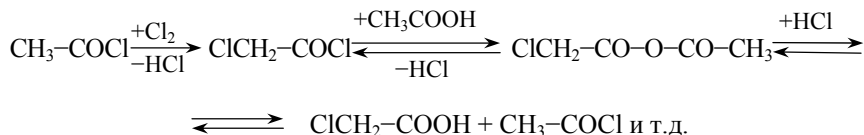


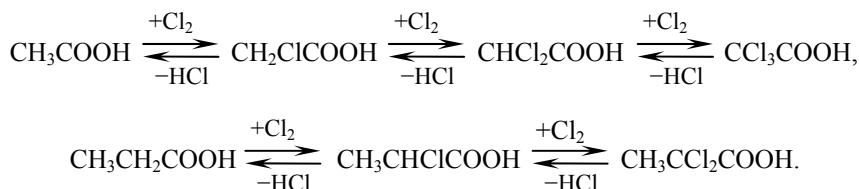
Рис. 15. Реакционный узел для получения хлорала:

1, 2 – реакционные колонны; 3 – промывная колонна

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



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



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

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

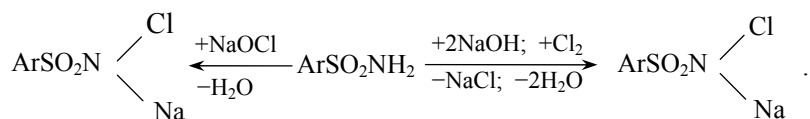
Трихлоруксусная кислота CCl_3COOH в виде ее натриевой соли является гербицидом. Ввести три атома хлора в молекулу уксусной кислоты трудно, поэтому трихлоруксусную кислоту получают в промышленности окислением хлораля азотной кислотой:



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

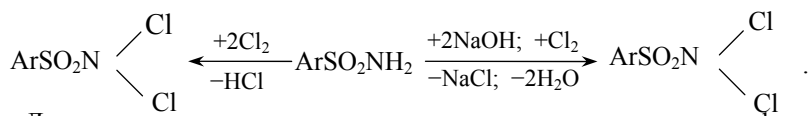
Хлорирование по атому азота. К образованию связей $\text{N}-\text{Cl}$ (N -хлорирование) способны амиды кислот, получаемые при их хлорировании хлорамины называют хлораминами. Они содержат активные атомы хлора и получили широкое распространение как мягкие дезинфицирующие и отбеливающие средства. Наибольшее значение имеют хлорамины арилсульфокислот.

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



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

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



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

1.3. СОЧЕТАНИЕ ПРОЦЕССОВ ХЛОРИРОВАНИЯ

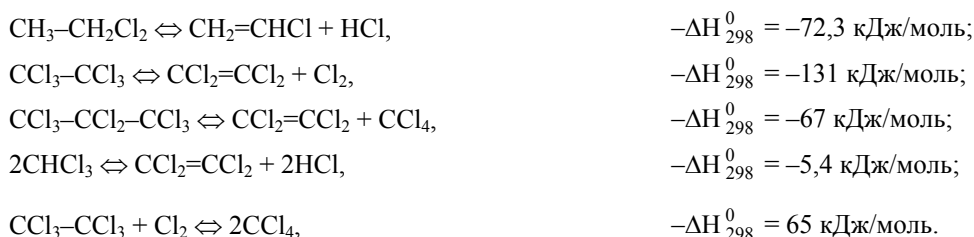
Все рассмотренные ранее синтезы являются классическими в химии и технологии хлорирования, сравнительно давно известными и внедренными в промышленную практику процессами. Однако некоторые из них имеют ряд недостатков, что и вызвало разработку новых комбинированных и совмещенных процессов хлорирования,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

Их появление было обусловлено стремлением удешевить получаемую продукцию следующими путями:

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

1.3.1. Процессы расщепления и их сочетание с процессами хлорирования

Термодинамика, механизм и кинетика реакций расщепления. Из реакций расщепления хлорпроизводных наибольшее значение имеют следующие превращения:



Большинство их в той или иной степени эндотермичны, и только последняя реакция хлоролиза протекает с выделением тепла. Зависимости изменения энергии Гиббса для некоторых реакций дегидрохлорирования от температуры представлены на рис. 16.

Видно, что изменение знака энергии происходит для этих реакций при ≈ 500 К, а выше этой температуры отщепление HCl становится преобладающим. Термодинамическая способность к данной реакции возрастает при удлинении углеродной цепи и нахождении хлора при вторичном и особенно при третичном углеродном атоме, а также у полихлоридов с несколькими атомами хлора при одном атоме углерода.

Для остальных реакций расщепления зависимость изменения энергии Гиббса от температуры более сложна (рис. 17). Реакция дехлорирования начинает преобладать над присоединением хлора при ≈ 800 К, пиролиз перхлорпроизводных по углерод-углеродной связи возможен уже при 400 – 450 К, т.е. при температуре, значительно более низкой, чем для углеводородов. В отличие от этого конденсация полихлоридов с отщеплением HCl и реакция хлоролиза термодинамически возможны при всех температурах.

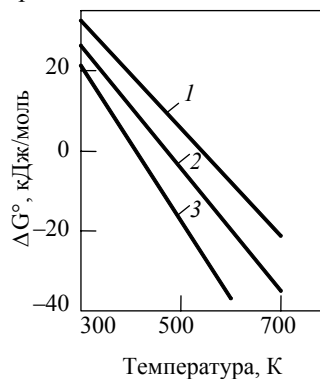


Рис. 16. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для реакций дегидрохлорирования:

- 1 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$;
2 – $\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{Cl} \rightleftharpoons \text{изо-C}_4\text{H}_8 + \text{HCl}$;
3 – $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{HCl}$

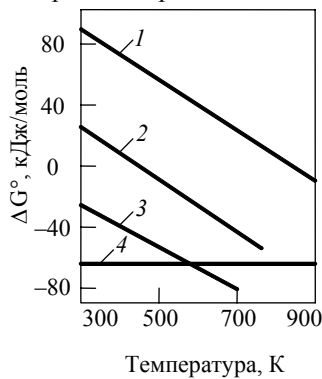
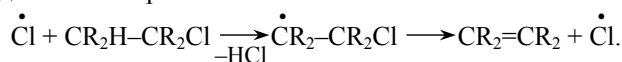


Рис. 17. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для реакций расщепления хлорпроизводных:

- 1 – $\text{C}_2\text{Cl}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}_2$;
2 – $\text{C}_3\text{Cl}_8 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{CCl}_4$;
3 – $2\text{CHCl}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{Cl}_4 + 2\text{HCl}$;
4 – $\text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{CCl}_4$

Несмотря на эти термодинамические соотношения, все рассматриваемые реакции протекают с достаточно большой скоростью только при высокой температуре (400 – 600 °С) и имеют в этих условиях радикально-цепной механизм. Зарождение цепи осуществляется путем разрыва связи C–Cl в молекуле галогенопроизводного, но в присутствии хлора энергетически более выгодно зарождение цепи расщеплением более слабой связи Cl–Cl. Следовательно, хлор является инициатором всех этих процессов, что нередко используют для ускорения или для снижения температуры реакции. Продолжение цепи при дегидрохлорировании происходит таким образом:



В отсутствие хлора эта реакция имеет первый порядок по хлорпроизводному:

$$v = k [\text{RCI}],$$

а при иницировании хлором – от 0,5 до 1,0 по хлорпроизводному и 0,5 по хлору:

$$v = k [\text{Cl}_2]^{0,5} [\text{RCI}]^{0,5-1},$$

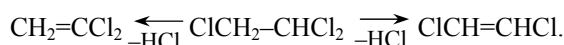
что соответствует квадратичному обрыву цепи. Лимитирующая стадия для разных хлорпроизводных, видимо, меняется в зависимости от их строения.

Некоторые хлорпроизводные дегидрохлорируются термическим путем очень медленно и по радикальному механизму. Это относится к хлорэтану, 1,1-дихлорэтану и соединениям, образующим при атаке атомом хлора свободные радикалы, от которых хлор не может отщепиться, например:



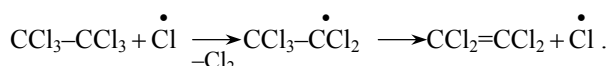
Такие соединения лучше расщепляются по ионному механизму, осуществимому в присутствии катализаторов типа апротонных кислот.

Направление отщепления HCl определяется правилом Зайцева, согласно которому атом водорода преимущественно удаляется от менее гидрированного углеродного атома. Так, из 1,1,2-трихлорэтана получается главным образом винилиденхлорид, но образуется и значительное количество 1,2-дихлорэтилена:

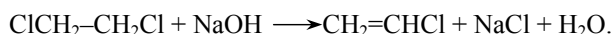


В этом отношении термическое отщепление HCl идет менее селективно, чем под действием щелочей.

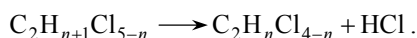
Механизм реакции дехлорирования можно представить схемой:



Технология процессов. Интерес к термическому дегидрохлорированию был вызван возможностью замены прежнего метода отщепления HCl при помощи щелочей в производстве хлоролефинов, например, при получении винилхлорида из 1,2-дихлорэтана:

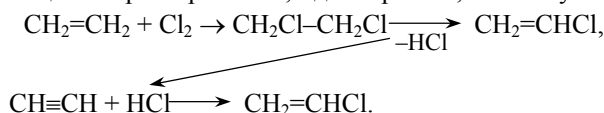


Этот способ еще сохранился для получения винилиденхлорида, три- и тетрахлорэтиленов, но он имеет ряд недостатков: большой расход щелочи, потери хлора (в виде соли), образование значительного количества сточных вод. Термическое дегидрохлорирование устранило эти недостатки и позволило получать хлоролефины более экономичным способом. Общее уравнение термического дегидрохлорирования олефинов имеет вид:



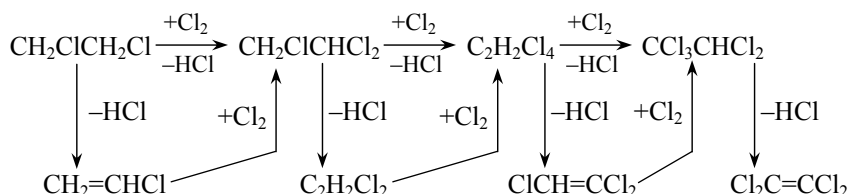
Этим путем производят винилхлорид.

Производство винилхлорида удалось еще более удешевить путем комбинирования двух процессов его синтеза – из этилена и ацетилена, когда HCl, выделяющийся при пиролизе 1,2-дихлорэтана, используют для гидрохлорирования ацетилена:



При этом половина ацетилена заменяется на менее дорогостоящий этилен, а хлорид водорода квалифицированно применяют в этом же процессе с полезным использованием почти всего исходного хлора. Этим себестоимость винилхлорида была снижена еще на 6 – 7 %.

Далее, для производства три- и тетрахлорэтиленов был разработан совмещенный процесс хлорирования и дегидрохлорирования. В нем вместо предварительного синтеза тетра- или пентахлорэтано́в совместили в одном реакторе термическое хлорирование 1,2-дихлорэтана и отщепление HCl от хлорпроизводных:



В зависимости от мольного соотношения хлора и 1,2-дихлорэтана получаются смеси разного состава, в том числе с преобладанием ди-, три- или перхлорэтиленов или с получением их в желаемом соотношении, причем другие продукты хлорирования можно возвращать на реакцию. В результате снизились капитальные затраты, а кроме того, тепло экзотермической реакции хлорирования эффективно используется для компенсации отрицательного теплового эффекта отщепления HCl.

Такой совмещенный процесс можно осуществлять в пустотелом реакторе или в аппарате с псевдооживленным теплоносителем, снимая избыточное тепло рециркуляцией и недохлорированием веществ и тетрахлорэтилена или организуя охлаждение кипящим теплоносителем, который в котле-утилизаторе генерирует пар соответствующих параметров (рис. 18).

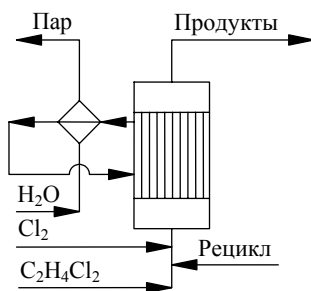


Рис. 18. Реакционный узел для совмещенного хлорирования и дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана с получением три- и тетрахлорэтиленов

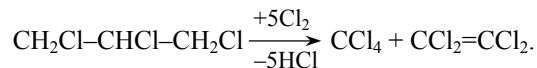
Способы получения на производстве некоторых хлоролефинов

Наименование продукта	Способ получения
Винилиденхлорид $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	Дегидрохлорирование 1,1,2-трихлорэтана при помощи $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или термическое дегидрохлорирование
Цис- и транс-1,2-дихлорэтилены $\text{ClCH}=\text{CHCl}$	Термическое дегидрохлорирование 1,1,2-трихлорэтана
Трихлорэтилен $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	Дегидрохлорирование тетрахлорэтано́в (1,1,2,2- или 1,1,1,2- изомеры) при помощи $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или термическое дегидрохлорирование
Тетрахлорэтилен (перхлорэтилен) $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	Дегидрохлорирование пентахлорэтана при помощи $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или термическое дегидрохлорирование
Гексахлорбутадиен-1,3	I ступень: жидкофазное радикально-цепное хлорирование <i>n</i> -бутана, <i>n</i> -бутена или их смесей; II ступень: совмещенное хлорирование и дегидрохлорирование продукта,

	полученного по I ступени
Гексахлорциклопентадиен C ₅ Cl ₆	I ступень: жидкофазное хлорирование циклопентадиена; II ступень: совмещенное хлорирование и дегидрохлорирование продукта, полученного по I ступени

Переработка хлорорганических отходов. Ранее упоминалось, что в процессах хлорирования часто образуются побочные органические продукты, не находящие квалифицированного применения. С целью создания безотходной технологии их предлагали сжигать, регенерируя HCl, но теряя весь углерод в виде CO₂. В последнее время разработаны более эффективные процессы, на которых основаны современные методы производства тетрахлорметана и тетрахлорэтилена.

Различные хлоралифатические отходы подвергают высокотемпературному хлорированию в газовой фазе. При этом из соединений C₂ ранее рассмотренным путем совмещенного хлорирования и отщепления HCl образуется тетрахлорэтилен. При аналогичной переработке отходов C₃ и выше с этими реакциями дополнительно совмещают пиролиз по углерод-углеродной связи; это приводит к получению CCl₄ и C₂Cl₄, например:



Побочно получают продукты конденсации (гексахлорбутadiен-1,3, гексахлорбензол), которые в этих условиях не подвергаются хлоролузу, и их уничтожают.

Технологическая схема производства тетрахлорметана и тетрахлорэтилена из хлорорганических отходов изображена на рис. 19.

Смесь отходов подают в испаритель 1, где отделяются тяжелые продукты, направляемые на сжигание. Пары хлорорганических веществ смешивают с избытком хлора (10 – 15 % от стехиометрического) и подают в реактор 2. Последний выполнен в виде пустотелого футерованного аппарата, в котором может находиться псевдоожиженный слой теплоносителя (кварцевый песок). Ввиду очень высокой экзотермичности суммарного процесса сьем избыточного тепла осуществляют, вводя в реактор рециркулирующий сырой продукт и поддерживая температуру 500 – 590 °С. Горячая парогазовая смесь из реактора попадает в «закалочную» колонну 3, где за счет орошения жидким конденсатом из водяного холодильника 4 температура снижается до 100 – 145 °С. Тяжелые продукты собирают в кубе и возвращают в испаритель 1. Газовую смесь дополнительно охлаждают в рассольном холодильнике 5, отделяют от конденсата и подают в колонну 6 для адсорбции HCl водой с получением 30%-ной соляной кислоты и одновременного отделения хлора, который можно возвращать на реакцию или использовать для других целей.

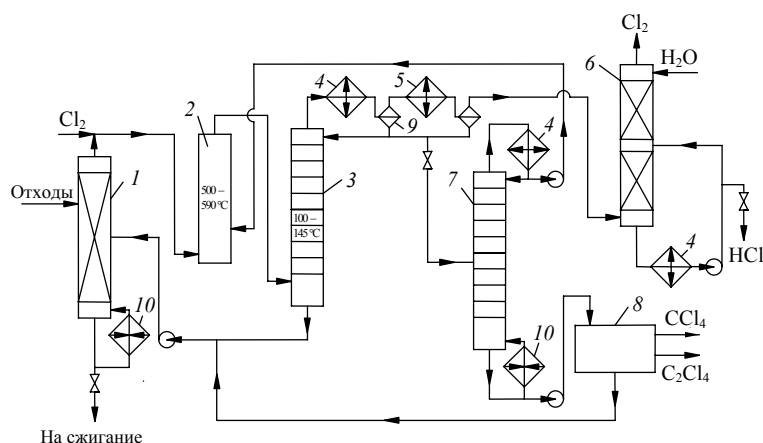


Рис. 19. Технологическая схема получения тетрахлорметана и тетрахлорэтилена из хлорорганических отходов:

1 – испаритель; 2 – реактор; 3 – «закалочная» колонна; 4, 5 – холодильники;
6 – абсорбер; 7 – колонна «сухой» нейтрализации; 8 – узел ректификации;
9 – сепаратор; 10 – кипятильник

Объединенный конденсат после холодильников 4 и 5 направляют в колонну 7. Там отгоняются растворенные в нем HCl и Cl₂ вместе с некоторой частью хлорорганических продуктов, которые возвращают в реактор 2 с целью сьема избыточного тепла. Жидкие продукты из куба колонны 7 подвергают двухступенчатой ректификации, получая в виде дистиллятов тетрахлорметан и тетрахлорэтилен и возвращая остаток от перегонки в испаритель 1.

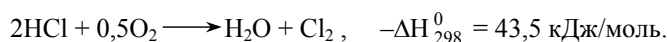
Различные хлорорганические отходы (в том числе тяжелые остатки от предыдущего способа переработки и циклические хлорорганические продукты, не поддающиеся газофазному расщеплению, а также кислородсодержащие соединения) можно подвергать хлоролузу в жидкой фазе при 550 – 600 °С, 20 МПа и времени контакта ≈ 20 мин. При однократном проходе через пустотелый реактор, рассчитанный на работу при высоких давлении и температуре, образуются тетрахлорметан, гексахлорэтан, гексахлорбензол, а из кислородсодержащих соединений – фосген. После дросселирования смеси отделяют тяжелые продукты и возвращают их на реакцию, а из остальной смеси выделяют CCl₄, фосген, хлор (возвращаемый на реакцию) и безводный хлорид водорода.

1.3.2. Окислительное хлорирование и сочетание его с хлорированием

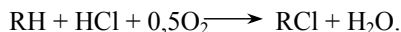
При всех ранее рассмотренных процессах заместительного хлорирования и расщепления хлорпроизводных образуется HCl, который утилизируют в виде соляной кислоты или иногда применяют для гидрохлорирования. Однако эти пути утили-

зации HCl ограничены, в частности из-за недостаточной чистоты получаемой соляной кислоты и превышения ее общего производства над потреблением. Поэтому задача более полного использования хлора, замены его на HCl или устранения побочного образования HCl становится все более важной для экономики хлорорганических производств. Она решается за счет реакции окислительного хлорирования (или оксихлорирования).

Окислительное хлорирование. В основе этого процесса лежит известная реакция Дикона:



Вследствие экзотермичности реакции ее равновесие смещается вправо при понижении температуры, но известные пока катализаторы на основе CuCl_2 позволяют работать только при 200 – 4000 °С. В этих условиях протекают процессы хлорирования, а при совмещении обоих процессов в одном аппарате – окислительное хлорирование при помощи HCl и O_2 , которое становится необратимым:

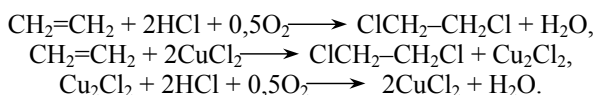


Кроме основной реакции, происходят побочное окисление углеводорода кислородом, гидролиз хлорпроизводных водяным паром и дегидрохлорирование. По этой причине процесс можно использовать лишь для стабильных исходных веществ, прежде всего для метана, этилена, бензола и в меньшей степени для этана. Впервые он был применен для получения фенола через окислительное хлорирование бензола, но этот процесс потерял свое значение. Только в последнее время метод стали применять для синтеза низших алифатических хлорпроизводных.

При окислительном хлорировании метана происходят только реакции замещения, причем в зависимости от соотношения реагентов получают смеси разного состава (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4). При этом комбинируют прямое хлорирование метана с оксихлорированием за счет образующегося HCl, в результате хлор используется полностью, например:



При окислительном хлорировании этилена при 210 – 280 °С происходит присоединение хлора по двойной связи, а не замещение. Для этого случая установлено, что хлорирование осуществляется не хлором, а непосредственно CuCl_2 , который регенерируется под действием HCl и O_2 :



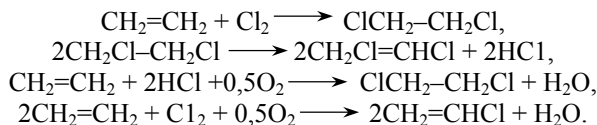
Видимо, кислород окисляет Cu_2Cl_2 в оксихлориды меди (II), которые при помощи HCl переходят в CuCl_2 .

Катализаторы оксихлорирования готовят пропиткой носителей (пемза, корунд, алюмосиликат) солями с последующей сушкой. Их основным компонентом является хлорид меди (II), к которому для снижения летучести добавляют KCl, образующий с CuCl_2 комплексы. Предложены различные модификаторы, включая соединения редкоземельных элементов.

Важной особенностью процесса является его очень высокая экзотермичность, что делает необходимой организацию теплообмена в реакторе. Наиболее часто применяют реакторы с псевдооживленным катализатором; в них подают холодные реагенты, а излишек тепла снимают внутренним теплообменником за счет испарения водного конденсата с генерированием пара соответствующего давления. Используют и реакторы со стационарным слоем катализатора; их выполняют в виде кожухотрубных аппаратов, описанных для гидрохлорирования ацетилена.

В качестве окислителя обычно используют воздух, причем для снижения объема аппаратуры и коммуникаций, а также для лучшего выделения продуктов работают при давлении 0,3 – 1,0 МПа. С той же целью рекомендовано применять в качестве окислителя технический кислород, что позволяет осуществить рециркуляцию непревращенных веществ. Кислород обычно берут в небольшом избытке ($\approx 5\%$) по отношению к стехиометрически необходимому для окисления HCl. Мольное соотношение HCl и органического реагента зависит от числа вводимых в молекулу атомов хлора. Степень конверсии HCl и кислорода достигает 80 – 90 %, причем 2 – 5 % исходного углеводорода сгорает в CO_2 .

Технология сбалансированного по хлору синтеза винилхлорида из этилена. Важнейшим из процессов, включающих окислительное хлорирование, является так называемый сбалансированный метод производства винилхлорида из этилена. Он является комбинацией трех процессов: прямого аддитивного хлорирования этилена в 1,2-дихлорэтан, термического дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана в винилхлорид и окислительного хлорирования этилена в 1,2-дихлорэтан с помощью HCl, образовавшегося при дегидрохлорировании:



В результате из этилена, хлора и кислорода получается винилхлорид, причем хлор полностью расходуется и не образуется HCl. Этот метод вообще устраняет применение дорогостоящего ацетилена и является одним из самых экономичных; себестоимость получаемого мономера снижается на 25 – 30 % по сравнению с методом гидрохлорирования ацетилена.

Технологическая схема процесса представлена на рис. 20. Прямое хлорирование этилена до 1,2-дихлорэтана проводят в колонном хлораторе 1, куда хлор и этилен подают через соответствующие барботеры. В колонне сохраняют постоянный уровень жидкости, в которой растворен катализатор (FeCl_3). Тепло реакции отводят за счет испарения 1,2-дихлорэтана; пары его конденсируются в конденсаторе-холодильнике 2. Конденсат попадает в сборник 3, откуда часть его возвращают в колонну (чтобы обеспечить нормальный тепловой режим хлоратора и постоянный уровень жидкости), а остальное выводят на ректификацию. В сборнике 3 от конденсата отделяются остаточные газы, которые во избежание потерь 1,2-дихлорэтана дополнительно охлаждают рассолом в холодильнике 2, направляют на очистку и затем выводят в атмосферу.

Стадия оксихлорирования проводится в реакторе 5 с псевдооживленным слоем катализатора под давлением 0,5 МПа при 260 – 280 °С. Этилен, рециркулирующий газ и хлорид водорода смешиваются предварительно в трубе, после чего в сме-

сителе 4 к ним добавляют технический кислород. Способ смешения и состав смеси должны обеспечить взрывобезопасные условия работы. В реакторе 5 выделяющееся тепло отводится за счет испарения водного конденсата под давлением.

В результате получается технологический пар, используемый в этой же установке. Реакционные газы, состоящие из неперевращенных этилена, кислорода и хлорида водорода, а также паров 1,2-дихлорэтана и примесей инертных газов, охлаждаются в холодильнике 6 смесью воды и 1,2-дихлорэтана, циркулирующей через холодильник 7. Частично охлажденную газопаровую смесь очищают от HCl и CO₂ в горячем щелочном скруббере 9 и окончательно охлаждают в холодильнике 10. Конденсат отделяют от газа в сепараторе 11, после чего рециркулирующий газ (смесь этилена, кислорода и инертных веществ) компрессором 13 возвращают на оксихлорирование.

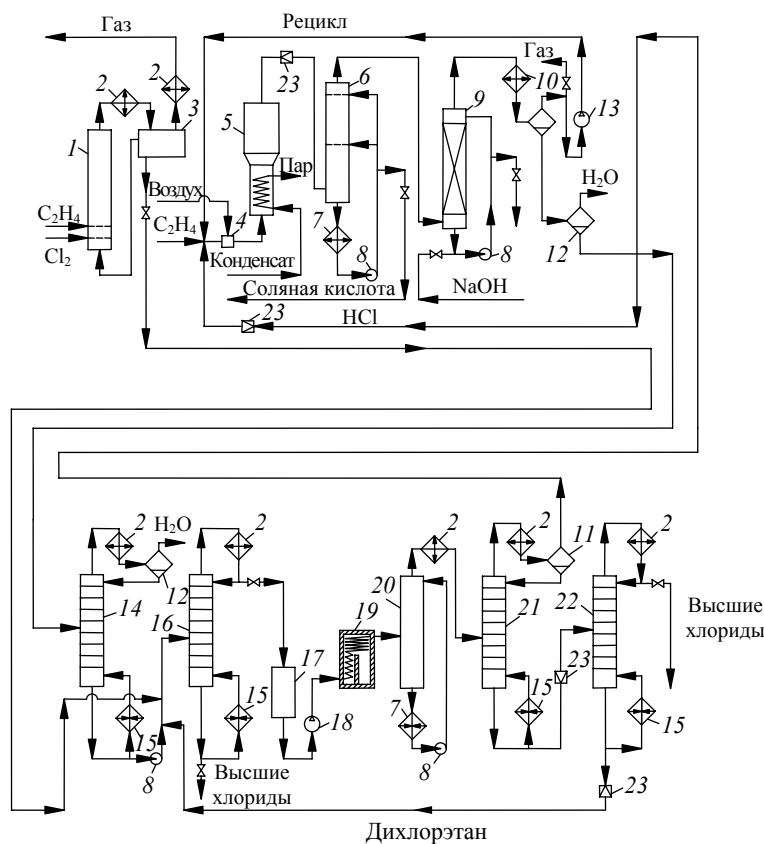


Рис. 20. Технологическая схема синтеза винилхлорида по комбинированному методу:

- 1 – хлоратор; 2 – конденсатор-холодильник; 3 – сборник; 4 – смеситель;
5 – реактор; 6, 20 – холодильники непосредственного смешения;
7, 10 – холодильники; 8 – циркуляционный насос; 9 – скруббер; 11, 12 – сепараторы;
13 – компрессор; 14 – осушительная колонна; 15 – кипятильник;
16, 21, 22 – ректификационные колонны; 17 – емкость; 18 – насос;
19 – трубчатая печь; 23 – дроссельный вентиль

Часть этого газа во избежание значительного накопления инертных примесей направляют в общую линию отходящих газов и после улавливания летучих хлорорганических веществ и санитарной очистки выводят в атмосферу. Конденсат из сепаратора 11 идет в сепаратор 12, где более тяжелый 1,2-дихлорэтан отделяется от воды. Ее используют для разбавления щелочи, очищающей газ в скруббере 9, что позволяет избежать потерь на растворение 1,2-дихлорэтана.

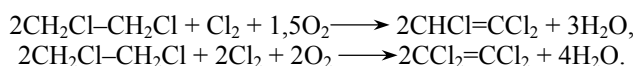
1,2-Дихлорэтан, полученный при оксихлорировании, насыщен водой, поэтому его прежде всего обезвоживают в колонне 14 азеотропной осушки, снабженной кипятильником 15, конденсатором-холодильником 2 и сепаратором 12. После этого оба потока 1,2-дихлорэтана – со стадий прямого хлорирования и оксихлорирования и не превращенного при пиролизе – объединяют. В ректификационной колонне 16 от высших хлоридов отгоняют 1,2-дихлорэтан высокой чистоты, собираемый в емкости 17.

Пиролиз 1,2-дихлорэтана в винилхлорид и HCl проводят в трубчатой печи 19 при 1,5 – 2,0 МПа и 500 °С. Реакционные газы охлаждаются в холодильнике 20 циркулирующим 1,2-дихлорэтаном и затем в конденсаторе-холодильнике 2 водой, после чего смесь поступает в ректификационную колонну 21, снабженную кипятильником, конденсатором-холодильником и сепаратором 11. Давление в колонне позволяет сконденсировать в виде флегмы HCl, осуществить эффективную очистку продукта от HCl и получить последний в сухом и чистом виде. Этот газообразный HCl направляют затем на оксихлорирование. Кубовую жидкость колонны 21, состоящую из винилхлорида и неперевращенного 1,2-дихлорэтана, направляют в колонну 22, где под давлением, обеспечивающим конденсацию винилхлорида, его отгоняют от неперевращенного дихлорэтана, который возвращают на ректификацию.

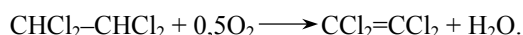
Полученный винилхлорид содержит 99,9 % основного вещества и вполне пригоден для последующей полимеризации.

Процессы, сочетающие оксихлорирование и расщепление хлор-производных. В рассмотренном синтезе винилхлорида оксихлорирование и отщепление HCl проводили в разных реакторах. Однако при повышении температуры до 400 – 450 °С появляется возможность совместить оба процесса и с избытком компенсировать затраты тепла на расщепление. На этом

основан один из самых эффективных методов получения три- и тетрахлорэтилена – из 1,2-дихлорэтана или других производных C_2 :



По сравнению с совмещенным хлорированием и дегидрохлорированием 1,2-дихлорэтана он выгодно отличается минимальным расходом хлора и отсутствием побочного образования HCl . Очевидно, что в этом процессе в зависимости от соотношения хлора и 1,2-дихлорэтана получается смесь хлорэтиленов, причем недостаточно прохлорированные вещества возвращают на реакцию. Процесс можно направить и на совместное получение три- и тетрахлорэтиленов, используя в качестве сырья не только 1,2-дихлорэтан, но и различные отходы хлорпроизводных C_2 . Процесс осуществляют в реакторе с псевдоожиженным катализатором, аналогичном изображенному в схеме получения винилхлорида, снимая избыточное тепло кипящим водным конденсатом и генерируя пар высокого давления. В промышленности имеются установки большой мощности для совместного получения три- и тетрахлорэтиленов данным методом. При использовании тетрахлорэтана вообще отпадает потребность в постороннем хлоре:



С целью еще большего удешевления хлорпроизводных C_2 в качестве сырья применяют этан или его смеси с этиленом. Другие методы основаны на комбинировании или совмещении прямого и окислительного хлорирования с отщеплением HCl и с другими реакциями. Так, в одном из реализованных в промышленности процессов (рис. 21) в реакторе совмещены прямое хлорирование этана (или его смесей с этиленом) и отщепление HCl от хлорпроизводных. На установке 2 из продуктов первой стадии выделяют целевые хлоролефины (винилхлорид и винилиденхлорид), а остальные вещества, включая этилен, непревращенный этан и HCl направляют в реактор 3 на оксихлорирование. Здесь получают хлорэтаны, которые отделяют от воздуха и возвращают в реактор 1. Процесс комбинируют с гидрохлорированием винилиденхлорида для производства метилхлороформа и с окислительным хлорированием всех нецелевых хлорорганических веществ в три- и тетрахлорэтилен.

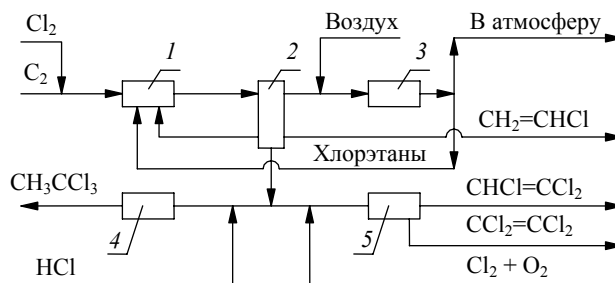


Рис. 21. Блок-схема комбинированной переработки этана или его смеси с этиленом:

- 1 – термическое хлорирование и дегидрохлорирование; 2 – ректификация;
3 – окислительное хлорирование; 4 – гидрохлорирование;
5 – окислительное хлорирование и дегидрохлорирование

1.4. ПРОЦЕССЫ ФТОРИРОВАНИЯ

Фтор был впервые получен французским ученым Муассаном в 1886 г. В течение длительного времени элементарный фтор получали с трудом и в весьма небольших количествах, чем и объясняется то, что исследования фтора и, в частности, его реакций с органическими соединениями продвигались очень медленно. В США первая электролизная установка для производства газообразного фтора была пущена в эксплуатацию лишь в начале сороковых годов прошлого столетия; строительство такой установки было осуществлено только после создания коррозионно-стойких материалов.

Фторирование углеводородов, даже простейших, долго не удавалось провести вследствие взрывного характера процесса и полного расщепления молекулы углеводорода. Такое протекание реакций объясняется выделением очень большого количества тепла при прямом замещении водорода фтором. Так, вычисленная теплота реакции фторирования гептана



составляет 1660 ккал/моль. По сравнению с этой величиной теплота образований воды (68 ккал/моль) ничтожно мала.

Одна из первых попыток фторирования углеводородов тоже принадлежит Муассану. Учитывая большую экзотермичность процесса, он пытался провести реакцию метана с фтором при очень низкой температуре ($-187^\circ C$). Однако даже в этих условиях результатом опыта был разрушительный взрыв. Только через тридцать лет удалось при интенсивном отводе тепла осуществить непосредственное фторирование циклогексана, растворенного в дихлордиформетане; путем фторирования, протекавшего при $-80^\circ C$, был получен монофторциклогексан $C_6H_{11}F$.

В результате дальнейших многочисленных исследований были разработаны промышленные способы фторирования углеводородов и других органических соединений и изучены свойства многих фторпроизводных. Одновременно были достигнуты известные успехи и в производстве свободного фтора. Особенно широко начали проводить исследования по получению фторпроизводных в середине сороковых годов прошлого столетия, когда потребовались стойкие против коррозии материалы; такими материалами оказались фторорганические полимерные соединения. В настоящее время фторсодержащие и хлорфторсодержащие органические соединения получают в заводских масштабах.

Жидкие фторпроизводные насыщенных углеводородов находят применение в качестве инертных растворителей, смазочных материалов, высокотемпературных теплоносителей, диэлектриков для токов высокой и сверхвысокой частоты. Фторуглероды применяются в качестве газообразователей при производстве некоторых пенопластов, например пенополиуретанов. Из полимеров монохлор-трифторэтилена $CClF=CF_2$ и тетрафторэтилена $CF_2=CF_2$ получают пластические массы, обла-

дающие ценными свойствами – химической стойкостью, высокими диэлектрическими показателями и др. Каучукоподобный продукт сополимеризации фтористого винилидена и гексафторпропилена (*витон*) отличается тепло- и маслостойкостью и может применяться при 200 – 300 °С.

В настоящее время из реакций введения атомов фтора в молекулы органических веществ главное промышленное значение имеют следующие:

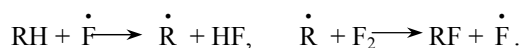
- 1) действие молекулярного фтора и некоторых фторидов металлов, находящихся в высшем валентном состоянии (CoF_3 , AgF_2); при этом происходит главным образом замещение на фтор атомов водорода в органических соединениях;
- 2) действие фторида водорода и его солей, в которых атомы металла находятся в нормальном валентном состоянии (AgF , HgF_2 , SbF_3); при этом на фтор замещаются в основном атомы хлора, и промежуточной стадией получения фторорганических соединений является хлорорганический синтез.

1.4.1. Фторирование фтором и высшими фторидами металлов

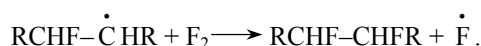
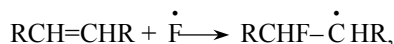
Прямое действие фтора на органические вещества приводит к бурной реакции, сопровождающейся вспышками и взрывами. В результате получаются фторид водорода и продукты разложения органических молекул (углерод, тетрафторметан). Такое направление реакции обусловлено ее высокой экзотермичностью, превосходящей энергию разрыва углерод-углеродных связей.

Более спокойно реакция протекает при разбавлении фтора (и паров органического вещества) инертным в данных условиях газом, воспринимающим часть выделяющегося тепла и выводящим систему из весьма широких пределов взрываемости. Таким газом-разбавителем на практике обычно служит азот. При фторировании в жидкой фазе можно применять устойчивые к действию фтора растворители (фторуглероды, при низкой температуре – тетрахлорметан). При наиболее распространенной газофазной реакции, кроме разбавления азотом, положительное влияние оказывает теплопроводящая насадка (например, из медной проволоки).

Механизм реакций фторирования сильно отличается от хлорирования. Причина этого состоит в очень слабой электрофильности молекулы фтора, вследствие чего происходят только радикально-цепные реакции. Для них не требуется посторонних инициаторов, а цепь зарождается самопроизвольно за счет взаимодействия фтора с углеводородом; дальнейшее развитие цепи протекает обычным образом:



Предполагают, что реакция присоединения фтора по двойной связи происходит по схеме:



Другая особенность состоит в высокой активности и связанной с этим малой избирательности фтора при его атаке органической молекулы. Так, в отличие от хлорирования, при фторировании идут одновременно реакции замещения и присоединения, причем замещаются почти с равной вероятностью разные атомы водорода, в том числе в уже образовавшихся фторпроизводных. Кроме того, существенное развитие получает расщепление по C–C-связям; эти превращения можно ограничить, смягчая условия реакции.

По изложенным причинам фторирование ведут в промышленности главным образом для получения перфторпроизводных углеводородов (перфторуглероды), которые можно рассматривать как производные углеводородов, в которых все атомы водорода замещены на атомы фтора ($\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$, C_nF_{2n} , $\text{C}_n\text{F}_{2n-2}$ и т.д.). Эти соединения так же, как и углеводороды, могут быть при обычных условиях газообразными, жидкими или твердыми (воскообразными) веществами.

Физико-химические свойства перфторуглеродов имеют ряд особенностей. При замещении фтором всех атомов водорода в молекуле углеводорода наблюдается лишь незначительное изменение его температуры кипения по сравнению с изменением, вызываемым введением других галоидов. Например, при полном замещении в бензоле атомов водорода хлором образуется гексахлорбензол C_6Cl_6 , представляющий собой твердое вещество, в то время как гексафторбензол и бензол являются жидкостями (табл. 1).

1. Некоторые физические свойства хлор- и фторпроизводных метана и бензола

Соединение	Температура кипения, °С	Соединение	Температура кипения, °С	Соединение	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С
CH_4	–161	CH_3Cl	–23,7	C_6H_6	+5,5	80,1
CH_3F	–78,5	CH_2Cl_2	+42	C_6Cl_6	+228	309
CH_2F_2	–52	CHCl_3	+61	C_6F_6	–12	81
CHF_3	–82	CCl_4	+76			
CF_4	–128					

Температуры кипения перфторпарафинов, начиная с перфторпентанов, ниже температур кипения соответствующих углеводородов.

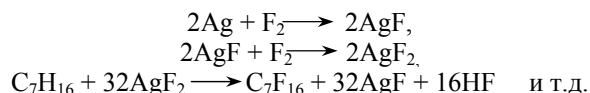
Органические соединения, в которых при одном (или при нескольких) атоме углерода имеется по одному атому фтора, обычно нестойки и легко разлагаются с отщеплением фтористого водорода; если к одному и тому же атому углерода присоединены два и более атомов фтора, вещество становится значительно более стойким.

Полностью замещенные насыщенные перфторуглероды (перфторпарафины) обладают исключительно высокой термической и химической стойкостью. Большинство этих соединений выдерживает нагревание до 400 – 500 °С без разложения даже в присутствии многих катализаторов; только при температуре красного каления (~ 1000 °С) происходит расщепление молекулы на углерод и перфторметан CF_4 , а перфторметан начинает разлагаться лишь при температуре электрической дуги (~ 3000 °С). Перфторуглероды очень стойки к действию минеральных кислот (азотной, серной, хромовой) и растворов перманганата. Разбавленные и концентрированные щелочи при температурах до 100 °С не действуют на перфторуглероды, их разрушает только концентрированная щелочь при высокой температуре.

Перфторолефины, у которых связи С–F так же прочны, как и у перфторпарафинов, сохраняют в то же время свойства соединений с двойными связями, т.е. способны к реакциям присоединения. Они легко присоединяют бром, образуя бесцветные дибромиды, реагируют с серной кислотой с образованием алкилсерных кислот; подобно исходным углеводородам, могут полимеризоваться и т.д. Ассортимент перфторуглеродов непрерывно расширяется.

Технология процесса. В промышленности существует несколько способов фторирования.

Каталитическое фторирование осуществляют в аппарате с медной стружкой, покрытой слоем серебра: в аппарат подают фтор и углеводород, разбавленные азотом. Роль меди обусловлена ее высокой теплопроводностью и состоит в аккумуляровании выделяющегося тепла. Серебро, видимо, переходит под действием фтора в AgF_2 , который достаточно мягко фторирует углеводород:



Однако происходит и прямое взаимодействие последнего с фтором, вследствие чего выход целевого продукта относительно мал: от 40 до 80 – 90 %.

Технологическая схема процесса каталитического фторирования углеводородов в паровой фазе на медной посеребренной насадке изображена на рис. 22.

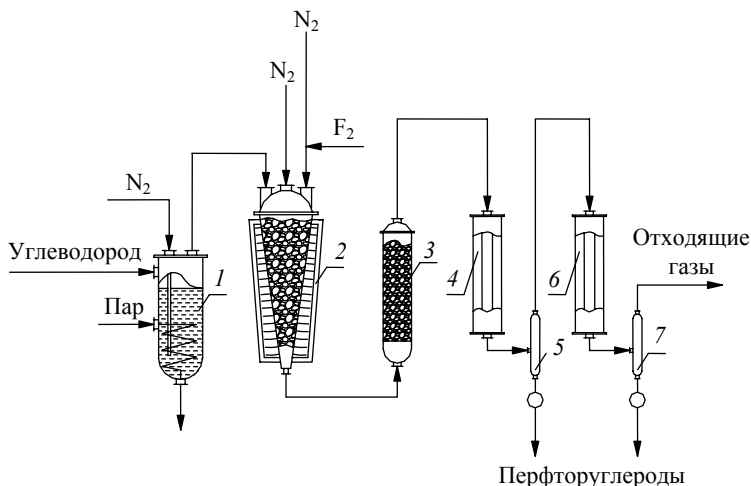


Рис. 22. Схема каталитического фторирования углеводородов:
1 – испаритель; 2 – реактор; 3 – адсорбер; 4, 6 – конденсаторы; 5, 7 – сепараторы

Азот, барботируя в испарителе 1 через слой жидкого углеводорода, насыщается его парами, и парогазовая смесь поступает в реактор 2. Постоянство состава и объемной скорости парогазовой смеси имеет большое значение для нормального протекания реакции. Поэтому количество подаваемого азота, уровень и температура жидкого углеводорода в испарителе и давление в системе регулируются автоматическими приборами.

Реактор представляет собой обогреваемый электрическим током вертикальный конусообразный аппарат, изготовляемый из латуни, никеля, монель-металла или даже из стали. Реактор целиком заполнен измельченной медной стружкой, на которую нанесена тонкая пленка металлического серебра. Вместо стружки можно использовать медную сетку, проволоку, ленту или дробь. Насадка является реакционной поверхностью, а также служит для отвода тепла. До начала процесса фторирования через насадку пропускают фтор для превращения металлического серебра в AgF_2 .

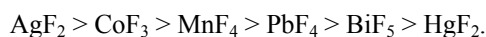
Подаваемый в реактор фтор разбавляют азотом (объемное отношение $\text{N}_2 : \text{F}_2 = 2 : 1$). Реакцию фторирования проводят при 200 – 325 °С; в начальный период процесса насадка нагревается электрическим током; при установившемся режиме процесс протекает аутотермически – требуемая температура поддерживается за счет тепла, выделяющегося при экзотермической реакции. Чтобы уменьшить образование не полностью фторированных соединений, реакцию проводят при небольшом избытке фтора против теоретически требуемого количества. При смешении фтора и паров углеводорода в токе азота и пропускании смеси через металлическую пористую насадку, обладающую высокой теплопроводностью, достигается быстрый отвод тепла из сферы реакции, благодаря чему реакция протекает плавно и спокойно.

Продукты реакции по выходе из реактора 2 проходят через адсорбер 3, заполненный шариками фторида натрия, который полностью адсорбирует фтористый водород. Фракционная конденсация продуктов реакции производится в конденсаторах 4 и 6, охлаждаемых соответственно водой и жидким воздухом. Перфторуглероды, отделяющиеся в сепараторах 5 и 7, тщательно разгоняют на индивидуальные продукты в ректификационных колоннах (на схеме не показаны).

В табл. 2 приведены примерные результаты каталитического фторирования некоторых органических соединений.

Металлофторидный процесс получил наибольшее распространение. Он основан на применении высших фторидов металлов (CoF_3 , MnF_4 , PbF_4 , SbF_5 и др.), взаимодействующих с углеводородами сравнительно мягко и не столь большим выделением тепла.

Реакционную способность фторидов металлов можно до некоторой степени связать с окислительным потенциалом иона металла, причем чем выше потенциал, тем выше реакционная способность. По эффективности действия фториды располагаются в следующий ряд:



Процесс фторирования проводят в две стадии. В первой стадии происходит взаимодействие углеводорода с фторидом, например:



Во второй стадии полученный дифторид кобальта регенерируется в трифторид при действии элементарного фтора:



2. Примерные результаты парофазного каталитического фторирования соединений на металлической насадке

Исходное соединение	Температура, °C	Получаемый перфторуглерод	Выход перфторуглерода, % от теоретически возможного
<i>n</i> -Гептан	135	C_7F_{16}	62
Бензол	265	C_6F_{12}	58
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$	200	C_7F_{14}	85
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2$	200	C_8F_{16}	87
Антрацен	300	$\text{C}_{14}\text{F}_{24}$	43

Часть тепла реакции фторирования расходуется в первой стадии процесса на диссоциацию трифторида, поэтому реакция протекает более спокойно, чем между газообразным фтором и углеводородом. Процесс становится легко управляемым, если газообразный углеводород или пары жидкого углеводорода разбавлять азотом.

Реакционный аппарат (рис. 23) представляет собой горизонтальную стальную трубу с лопастной мешалкой, вращающейся со скоростью ≈ 20 об/мин. Труба примерно наполовину заполнена фторидами кобальта. В левую ее часть, где находится загрузочный люк, поступают пары органического реагента, разбавленные 5 – 10-кратным избытком азота. С другого конца реактора отводят образующиеся продукты, которые вначале попадают в выводную трубу, где освобождаются от захваченных частиц фторида кобальта, и затем направляются на охлаждение и разделение.

Реакцию ведут до тех пор, пока 50 % трифторида кобальта не превратится в дифторид. Температуру поддерживают неодинаковой по длине трубы: 150 – 200 °C на входе и 300 – 380 °C на выходе. Это объясняется тем, что углеводород фторируется достаточно быстро и во избежание деструкции желательна низкая температура. В то же время замещение последних атомов водорода протекает со значительным трудом, и для этого требуется более высокая температура. Оптимальное время контакта составляет 2 – 3 мин. После того как 50 % трифторида кобальта израсходуется, прекращают подачу углеводорода и продувают реактор азотом. Затем регенерируют трифторид кобальта, пропуская при 250 °C свободный фтор, разбавленный азотом, опять продувают аппарат азотом с целью вытеснения остатков фтора и снова начинают реакцию. Таким образом, работа реактора является периодической и состоит из двух основных стадий (собственно реакции и регенерации) и двух операций продувки. Это существенный недостаток данного метода.

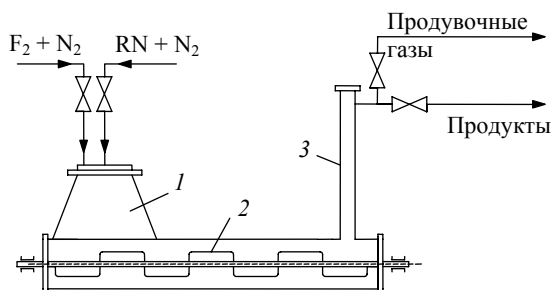


Рис. 23. Реакционный узел для металлофторидного фторирования:
1 – загрузочный люк; 2 – лопастная мешалка; 3 – выводная труба

Электрохимическое фторирование начало развиваться лишь в последнее время, но оно имеет ряд преимуществ по сравнению с только что описанными методами. Сущность его состоит в следующем: при электролизе безводного фторида водорода (с добавлением фторидов металлов для повышения электрической проводимости) выделяющийся на аноде фтор немедленно реагирует с растворенным или эмульгированным в жидкости органическим веществом. Благодаря протеканию реакций в жидкой фазе при перемешивании достигается хороший теплоотвод и существуют широкие возможности регулирования процесса. При этом не приходится предварительно получать и очищать молекулярный фтор, который все равно производят в промышленности методом электролиза. Наилучшие результаты электрохимическое фторирование дает при синтезе пер-

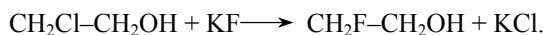
фторзамещенных карбоновых кислот, простых и сложных эфиров, аминов, сульфидов и других соединений, растворимых в жидком фториде водорода.

1.4.2. Фторирование фторидом водорода и его солями

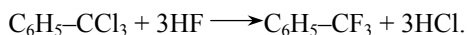
К замещению атомов хлора на фтор способны хлорпроизводные с достаточно подвижным атомом галогена, причем в этом отношении сохраняется обычная зависимость реакционной способности от строения:



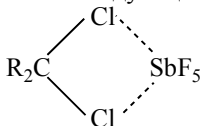
Для замещения атомов хлора в сульфохлоридах, хлорангидридах карбоновых кислот и хлоргидринах пригоден фторид калия:



Реакционноспособные атомы хлора в хлорсиланах, хлорангидридах и хлорпроизводных с атомом галогена в α -положении к ароматическому ядру или винильной группе гладко замещаются также при действии безводного фторида водорода:

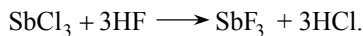


Для замещения менее подвижных атомов галогена в лабораторной практике пользуются фторидами серебра, ртути и сурьмы (AgF , HgF_2 , SbF_3). Трифторид сурьмы получил наибольшее применение. Он не способен замещать атом хлора в моноклоралканах и используется только для реакций с хлорпроизводными, имеющими не менее двух атомов галогена при одном углеродном атоме. Замечено, что активность трифторида сурьмы значительно повышается при добавлении SbCl_5 или SbF_5 или при введении хлора, переводящего часть реагента в пятивалентное состояние. По-видимому, это связано с образованием комплексов, причем возможность реакции только с хлорпроизводными, имеющими не менее двух атомов галогена при одном углеродном атоме, позволяет считать вероятным следующее строение комплексов:



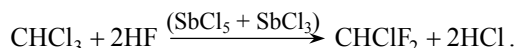
Благодаря ослаблению связи между углеродом и хлором, а также между атомами сурьмы и фтора, осуществляется дальнейшая реакция, ведущая к замещению.

Образующиеся хлориды сурьмы можно перевести во фториды при помощи HF и снова использовать их для фторирования:



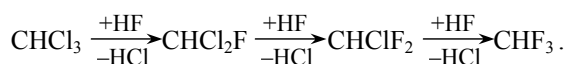
Целесообразно совмещать оба процесса: замещение атомов хлора в хлорпроизводных и регенерацию галогенидов сурьмы.

В этом случае суммарный эффект сводится к замещению атомов хлора при помощи фторида водорода, когда хлориды и фториды сурьмы играют роль катализаторов или, вернее, переносчиков фтора:



Такой способ проведения реакции получил наибольшее распространение в промышленности, поскольку он значительно упрощает процесс, позволяя осуществлять его в одну стадию в одном аппарате. При непрерывной подаче HF и хлорпроизводного и непрерывном отводе HCl и продуктов реакции галогениды сурьмы находятся в виде смешанных хлорид-фторидов, например SbCl_3F_2 и SbCl_2F или SbCl_2F_3 и SbClF_2 . На таком жидком контакте можно превратить большие количества исходных веществ, но контакт по мере использования нуждается в подпитке хлором, чтобы возместить потери пятивалентных галогенидов сурьмы в результате их диссоциации и побочных реакций.

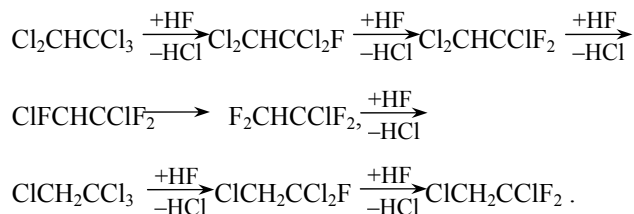
Замещение атомов хлора протекает по типу последовательно-параллельных реакций, и состав продуктов зависит от соотношения исходных реагентов:



Тем не менее, выход целевого продукта в ряде случаев можно легко регулировать благодаря тому, что при последовательном замещении атомов хлора на фтор температура кипения получающихся веществ постепенно снижается. Проводя реакцию при определенной температуре и таком давлении, чтобы целевой продукт (например, CHClF_2 в предыдущем уравнении) отгонялся из реакционной массы по мере образования, избегают получения более высокофторированных соединений. В то же время вышедшие исходный и недофторированный реагенты остаются в жидкой реакционной массе, пока не превратятся в более летучий целевой продукт. От летучести целевого продукта и зависит выбор давления при синтезе сравнительно летучих фторорганических соединений.

Выбор температуры определяется реакционной способностью исходного хлорпроизводного. Для полихлоралканов с группировкой $-\text{CCl}_3$ при замещении в ней одного или двух атомов хлора достаточно температура около 100°C , а третий атом хлора замещается значительно медленнее. Для хлорпроизводных, имеющих менее реакционноспособные группировки $-\text{CHCl}_2$ или $-\text{CCl}_2$, требуется более высокая температура – примерно 150°C .

По изложенным причинам замещение атомов хлора в пентахлорэтано протекает последовательно до образования тетрафторида, а у несимметричного тетрахлорэтана легко замещаются только два атома хлора:

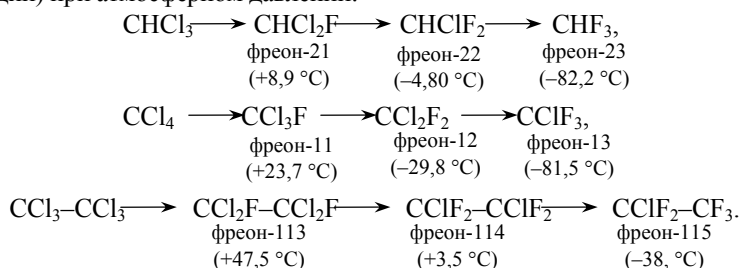


1.4.3. Фреоны (хладоны)

Фреонами называют фторхлорпроизводные метана и этана. Это газообразные вещества или низкокипящие жидкости со слабым запахом, очень мало токсичные и совершенно негорючие. Такие свойства обеспечили их широкое использование в качестве хладагентов в холодильных машинах. Важной областью применения фреонов является аэрозольное распыление некоторых веществ. Фреоны являются также промежуточными продуктами в производстве фторолефинов.

Для фреонов установлены сокращенные названия, соответствующие их химическому составу, – фреон-12, фреон-113 и т.д. Последняя цифра указывает число атомов фтора, вторая цифра справа на единицу больше числа атомов водорода, а первая слева – на единицу меньше числа атомов углерода в молекуле. Так, во фреоне-12 имеются два атома фтора, нет водорода и есть один атом углерода, что дает формулу CCl_2F_2 . Фреон-113 является производным этана с формулой $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ и т.д.

Важнейшие фреоны получают в промышленности замещением атомов хлора на фтор в хлороформе, тетрахлорметане, тетра-, пента- и гексахлорэтане и метилхлороформе. Ниже приведены названия некоторых фреонов и температуры их кипения (или конденсации) при атмосферном давлении:



Наибольшее значение в технике имеют фреон-12, фреон-22 и фреон-113. При глубоком охлаждении используют низкокипящие фреон-13 и фреон-23.

Производство фреонов. В качестве типичного примера ниже рассматривается производство дифтордихлорметана – фреона-12 из тетрахлорметана и безводного фторида водорода в присутствии галогенидов сурьмы. Реакция проводится при 100°C и $\approx 3\text{МПа}$. При этом давлении CCl_4 , CCl_3F и HF находятся в жидком состоянии и CCl_2F_2 можно отгонять по мере образования, чем предотвращается получение значительных количеств CClF_3 .

Технологическая схема производства фреона-12 изображена на рис. 24. Тетрахлорметан и жидкий фторид водорода подают насосами 1 и 2 под давлением в реактор 3, где находится жидкий катализатор (смесь хлоридов и фторидов трех- и пятивалентной сурьмы, разбавленная исходными реагентами и недофторированным продуктом). Туда же периодически, небольшими порциями подают хлор.

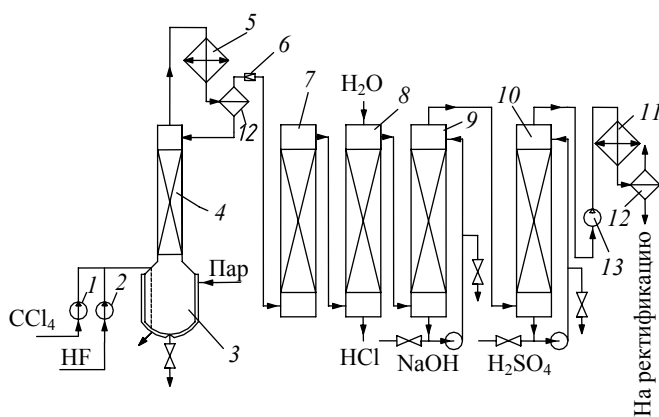


Рис. 24. Технологическая схема производства фреона-12:

1, 2 – насосы; 3 – реактор; 4 – дефлегмирующая колонка;
5 – обратный конденсатор; 6 – дроссельный вентиль; 7 – очистная башня;
8, 9 – скрубберы; 10 – осушительная колонна; 11 – холодильник;
12 – газоотделитель; 13 – компрессор

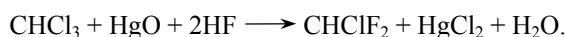
Реактор представляет собой стальной аппарат с антикоррозионным покрытием, снабженный паровой рубашкой, дефлегмирующей насадочной колонкой 4 и обратным конденсатором 5. Образующийся HCl уносит с собой пары органических веществ и фторид водорода. В колонке 4 происходит дефлегмация паров, причем тетрахлорметан и монофтортрихлорметан возвращаются в реактор. Для создания флегмы конденсируют часть паров дифтордихлорметана в конденсаторе 5 и возвращают на орошение колонки 4.

Парогазовая смесь, выходящая из конденсатора 5, содержит главным образом хлорид водорода и дифтордихлорметан с примесью монофтортрихлорметана, монохлортрифторметана и фторида водорода. После снижения давления почти до атмосферного в дроссельном вентиле 6 HF отделяется в башне 7, заполненной кусками фторида калия. Последний реагирует с HF, образуя KHF_2 , который можно использовать для получения фтора методом электролиза. Дальнейшую очистку от HCl можно осуществлять ранее рассмотренным методом с получением концентрированной соляной кислоты. На схеме изображена простейшая очистка путем абсорбции избытком воды в скруббере 8 и водной щелочью в скруббере 9. Осушку оставшегося газа можно проводить концентрированной серной кислотой, циркулирующей в колонне 10.

Для разделения фторхлорпроизводных используют низкотемпературную ректификацию. Пары сжимают компрессором 13 до давления 1,0 – 1,2 МПа и охлаждают рассолом в холодильнике 11 до $-10 \dots -15^\circ\text{C}$. Образовавшийся конденсат поступает на разделительную установку, состоящую из нескольких ректификационных колонн.

Легкая фракция состоит из монохлортрифторметана (с небольшой примесью дифтордихлорметана), который является побочным продуктом производства. Тяжелый остаток после ректификации содержит монофтортрихлорметан, возвращаемый в реактор. Целевая фракция фреона-12 получается в жидком виде под давлением. Для использования в качестве хладагента ее приходится дополнительно осушать – вымораживанием влаги или обработкой твердыми адсорбентами, например цеолитами.

Для синтеза хлорфторметанов можно использовать взаимодействие с фтористым водородом не только тетрахлорметана, но и других хлорметанов, в этом случае катализатором может служить оксид ртути (II):



Этим способом можно замещать хлор на водород или фтор не только в производных метана, но и в производных этана, пропана и т.д.

HgO помещают в стальной автоклав и при охлаждении до -78°C прибавляют хлорпроизводное и фтористый водород, взятый в 8 – 10-кратном избытке против стехиометрически требуемого количества. В процессе реакции оксид ртути превращается в дифторид ртути HgF_2 (переносчик фтора), а затем в HgCl_2 . Температуру в автоклаве постепенно повышают и в течение нескольких часов доводят до 100°C . Продукты реакции подвергают разгонке. Выход дихлордифторметана превышает 80 %.

В последнее время для получения фреонов разработан и внедрен в промышленность газофазный синтез из CCl_4 и HF в псевдооживленном слое гетерогенного катализатора на основе сурьмы при 400°C . Подобно совмещенным процессам хлорирования, предложено совмещать хлорирование углеводорода (CH_4 , C_2H_6) с замещением хлора при помощи HF. Реакцию проводят, регулируя температуру за счет рециркуляции непревращенных и недостаточно профторированных хлорпроизводных.

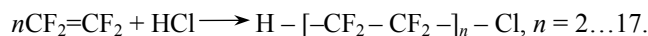
1.4.4. Фторорганические мономеры

Из фторорганических мономеров важное практическое значение имеют тетрафторэтилен и монохлортрифторэтилен.

Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ – бесцветный газ, без запаха, весьма мало токсичен, температура конденсации $-73,6^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении, температура плавления $-142,5^\circ\text{C}$. Тетрафторэтилен является полупродуктом (мономером) для получения *политетрафторэтилена* (*фторопласт-4*, *тефлон*), который благодаря своим свойствам находит все более широкое применение. Тетрафторэтилен может быть получен несколькими методами. Высокий выход тетрафторэтилена (90 – 95 %) достигается при пиролизе монохлордифторметана (фреон-22) без катализатора при 650°C и давлении, близком к атмосферному:

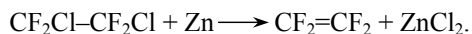


Отщепление фтора ввиду высокой энергии связи C–F наблюдается только в небольшой степени (0,5 – 3 %). Побочными продуктами пиролиза являются фторолефины более высокой молекулярной массы (C_3F_6 и C_4F_8), а также продукты теломеризации тетрафторэтилена с хлоридом водорода:



Достаточно хороший выход тетрафторэтилена (около 90 %) достигается при проведении пиролиза в графитовых, серебряных или платиновых трубках, а также при неполной (25 – 30 % -ной) конверсии дифтормонохлорметана.

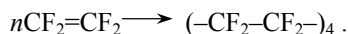
Другим методом получения тетрафторэтилена является взаимодействие дихлортетрафторэтана с цинковой пылью в среде растворителя (метанол или этанол, ацетон, диоксан) при $110 - 130^\circ\text{C}$ и давлении 40 атм:



Двойная связь в молекуле тетрафторэтилена определяет химические свойства этого соединения. Тетрафторэтилен взаимодействует с 47 %-ной серной кислотой, легко присоединяет хлор и бром, вступает в другие реакции, характерные для олефинов, в частности, в реакции полимеризации.

Полимеры тетрафторэтилена впервые были получены в 1941 г. Тетрафторэтилен полимеризуется значительно легче, чем этилен.

При полимеризации тетрафторэтилена образуется политетрафторэтилен, впервые выпущенный в 1947 г. под названием тефлон и получивший в России наименование фторопласт-4:

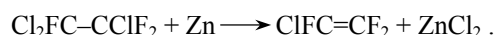


Процесс полимеризации протекает с выделением большого количества тепла, поэтому для оптимального проведения реакции требуется интенсивный отвод тепла. В противном случае реакция может протекать весьма бурно, даже со взрывом.

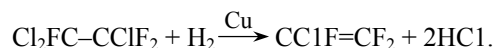
Благодаря ценным физико-химическим свойствам политетрафторэтилен с успехом применяется в различных отраслях техники, в условиях, когда требуется исключительная стойкость материала к растворителям и агрессивным средам. Политетрафторэтилен является весьма ценным электроизоляционным материалом, пригодным для эксплуатации при ультразвуковых частотах.

Сополимеризацией тетрафторэтилена с некоторыми углеводородами получают различные масла, смазки, смолы и пластики.

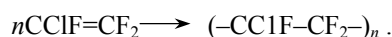
Монохлортрифторэтилен $\text{CClF}=\text{CF}_2$ является газом (температура конденсации $-26,8^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении). Промышленный способ его получения состоит во взаимодействии спиртового раствора 1,1,2-трифтортрихлорэтана (фреон-113) с цинком, предварительно активированным соляной кислотой:



Выход продукта близок к теоретическому, но большой расход цинка заставил искать другие пути отщепления хлора. Действием водорода на гидрирующих катализаторах (Cu, Co) можно отщепить хлор и получить $\text{CClF}=\text{CF}_2$ с высоким выходом (77 – 96 %):

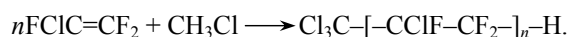


Монохлортрифторэтилен полимеризуется в присутствии инициаторов радикально-цепных реакций в полихлортрифторэтилен (фторопласт-3):



По химической инертности этот полимер близок к политетрафторэтилену, но уступает ему по термостойкости. Он обладает хорошими диэлектрическими свойствами и легко перерабатывается в изделия обычными методами литья и прессования; пригоден для нанесения защитных покрытий.

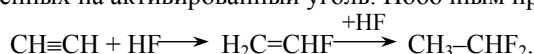
При термической деструкции полихлортрифторэтилена образуются жидкие продукты, обладающие смазочными свойствами. Еще лучше получать их теломеризацией монохлортрифторэтилена с галогенопроизводными (хлороформом, тетраформетаном) в присутствии инициаторов:



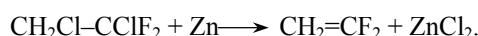
С целью замещения остаточных атомов водорода обрабатывают масло трифторидом кобальта и разгоняют на фракции разной вязкости. По смазочным свойствам, химической и термической стойкости эти фракции подобны фторуглеродам и применяются для тех же целей.

Другими важными фторорганическими мономерами являются винилфторид, винилиденфторид и гексафторпропилен.

Винилфторид $\text{CH}_2=\text{CHF}$ получают присоединением фторида водорода к ацетилену в присутствии катализаторов, например сулемы и хлорида бария, нанесенных на активированный уголь. Побочным продуктом является этилиденфторид:

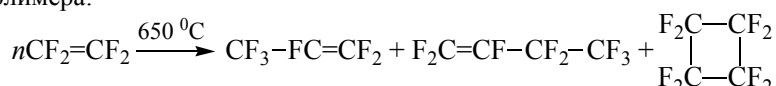


Винилиденфторид $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ получают дехлорированием 1,1-дифтор-1,2-дихлорэтана при помощи цинка:



Он нашел важное применение для получения фторкаучуков, обладающих высокой термической и химической стойкостью. Для этого винилиденфторид сополимеризуют с тетрафторэтиленом, перфторпропиленом или монохлортрифторэтиленом.

Гексафторпропилен (*перфторпропилен*) вместе с перфтор-*n*-бутеном и перфторциклобутаном образуется при пиролизе тетрафторэтилена или его полимера:



При полимеризации и сополимеризации перфторпропилен дает продукты, обладающие ценными техническими свойствами.

Задачи и упражнения

1. Рассчитать материальный баланс производства дихлорэтана из этилена по следующим данным:

Производительность установки по дихлорэтану в год, т	12 000
Потери дихлорэтана, %	3
Число рабочих часов в году	8616
Количество образующегося трихлорэтана, % от количества дихлорэтана	4,6
Избыток этилена, % от стехиометрического количества	10

В дихлорэтано-сырце растворяется 50 % хлористого водорода, образующегося при реакциях замещения.

Состав исходных газов (в об. %):

Технический хлор		Этиленовая фракция	
Cl_2	85,0	C_2H_4	92,0
N_2	10,4	C_2H_6	5,0
O_2	3,0	C_3H_6	3,0
CO_2	1,6		

Решение. Часовая производительность реакционного отделения по дихлорэтану составляет:

$$\frac{12\,000 \cdot 1000}{8616} = 1392,8 \text{ кг/ч}$$

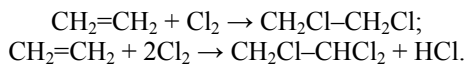
с учетом потерь

$$\frac{12\,000 \cdot 1000}{8616 \cdot 0,97} = 1435,8 \text{ кг/ч}.$$

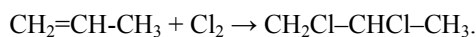
При этом образуется трихлорэтана:

$$1435,8 \cdot 0,046 = 66,05 \text{ кг/ч}.$$

При взаимодействии хлора с этиленом протекают следующие реакции:



Кроме того, хлор реагирует с пропиленом:



Исходя из этих реакций, определяем:

1. Расход этилена на образование ди- и трихлорэтана:

$$\frac{1435,8 \cdot 28}{99} + \frac{66,05 \cdot 28}{133,5} = 419,9 \text{ кг/ч}$$

или

$$\frac{1435,8 \cdot 22,4}{99} + \frac{66,05 \cdot 22,4}{133,5} = 335,92 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

С учетом 10 %-ного избытка этилена его расход составит:

$$419,9 \cdot 1,1 = 461,9 \text{ кг/ч}.$$

2. Расход этиленовой фракции (с учетом 10 %-ного избытка этилена)

$$\frac{335,92 \cdot 1,1}{0,92} = 401,64 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

3. Содержание пропилена в этиленовой фракции

$$401,64 \cdot 0,03 = 12,05 \text{ м}^3/\text{ч}$$

или

$$\frac{12,05 \cdot 42}{22,4} = 22,6 \text{ кг/ч}.$$

4. Расход хлора на образование ди- и трихлорэтана и дихлорпропана

$$\frac{1435,8 \cdot 71}{99} + \frac{2 \cdot 71 \cdot 66,05}{133,5} + \frac{12,05 \cdot 71}{22,4} = 1137,9 \text{ кг/ч}$$

или

$$\frac{1137,9 \cdot 22,4}{71} = 359,0 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

5. Расход технического газообразного хлора

$$\frac{359,0}{0,85} = 422,0 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

6. Количество образующегося дихлорпропана

$$\frac{12,05 \cdot 113}{22,4} = 60,75 \text{ кг/ч}.$$

7. Количество образующегося хлористого водорода

$$\frac{66,05 \cdot 36,5}{133,5} = 18 \text{ кг/ч}$$

или

$$\frac{22,4 \cdot 66,05}{133,5} = 11,1 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

8. Количество отходящих газов:

Газы	Объем, м ³ /ч	Состав, об. %	Количество, кг/ч
Этилен	$401,64 + 0,92 - 335,92 = 33,6$	27,37	$(33,6/22,4) \cdot 28 = 41,8$
Этан	$401,64 \cdot 0,05 = 20,08$	16,42	$(20,08/22,4) \cdot 30 = 27,0$
Азот	$422 \cdot 0,104 = 43,90$	35,86	$(43,90/22,4) \cdot 28 = 54,9$
Кислород	$422 \cdot 0,03 = 12,6$	10,29	$(12,6/22,4) \cdot 32 = 17,9$
Двуокись углерода	$422 \cdot 0,016 = 6,75$	5,52	$(6,75/22,4) \cdot 44 = 13,2$
Хлористый водород	$11,1 \cdot 0,5 = 5,55$	4,54	$(5,55/22,4) \cdot 36,5 = 9,0$
Всего	122,48	100	163,8

Из реактора отводится жидкий дихлорэтан, количество которого составляет:

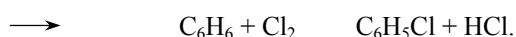
$$1435,8 - 1392,8 = 43 \text{ кг/ч}.$$

Материальный баланс реакционного отделения производства дихлорэтана сводим в таблицу:

Приход		Расход	
Исходные вещества	Масса, кг/ч	Конечные вещества	Масса, кг/ч
Этиленовая фракция газа пиролиза	511,5	Дихлорэтан-сырец	1528,6
В том числе:		В том числе:	
этилен	461,9	дихлорэтан	1392,8
пропилен	22,6	трихлорэтан	66,05
этан	27,0	дихлорпропан	60,75
Технический газообразный хлор	1223,9	хлористый водород	9,00
В том числе:		Отходящие газы	206,8
хлор	1137,9	В том числе:	
азот	54,9	этилен	41,8
двуокись углерода	13,2	этан	27,0
кислород	17,9	азот	54,9
		кислород	17,9
		двуокись углерода	13,2
		хлористый водород	9,0
		дихлорэтан	43,0
Итого	1735,4	Итого	1735,4

2. В процессе хлорирования бензола на снятие выделяемой теплоты расходуется 1,8 т бензола в расчете на 1 т хлорбензола. Определить производительность установки по хлорбензолу, если тепловой поток с испаряющимся бензолом равен 800 кВт, а теплота испарения бензола равна 30,6 кДж/моль.

Решение. Уравнение реакции



Количество теплоты определяют по формуле:

$$Q = \frac{qm \cdot 1000}{M \cdot 3600},$$

где Q – тепловой поток, кВт; q – тепловой эффект реакции, кДж/моль; m – массовый расход, кг/ч; M – молекулярная масса, кг/кмоль; 1000 – переводной коэффициент.

Рассчитаем расход бензола:

$$m_6 = \frac{Q M_6 \cdot 3600}{q \cdot 1000} = \frac{800 \cdot 78 \cdot 3600}{30,6 \cdot 1000} = 7341,18 \text{ кг/ч}.$$

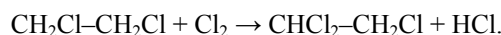
Определим производительность установки по хлорбензолу:

$$\begin{array}{ccc} 1,8 \text{ т бензола} & - & \text{на 1 т хлорбензола;} \\ 7,34 \text{ т} & - & x \text{ т.} \\ x = 4,1 \text{ т.} \end{array}$$

3. На установку хлорирования 1,2-дихлорэтана производительностью 1050 кг 1,1,2-трихлорэтана в час подают в час 1925 м³ технического 1,2-дихлорэтана, объемная доля 1,2-дихлорэтана в котором 96 %. Определить затраты электролитического

хлора (объемная доля хлора 98 %) и мольное соотношение $C_2H_4Cl_2 : Cl_2$, если выход 1,1,2-трихлорэтана составляет 80 % по хлору. Побочными продуктами пренебречь.

Решение. Уравнение реакции



Объемный расход электролитического хлора

$$V'_x = \frac{m_{Т.Х.Э.} V_m}{M_{Т.Х.Э.}} = \frac{1050 \cdot 22,4}{133,5} = 176,18 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Объемный расход электролитического хлора с учетом 80 %-ного выхода

$$V_x = \frac{V'_x \cdot 100 \%}{\eta} = \frac{176,18 \cdot 100}{80} = 220,23 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Мольный расход электролитического хлора

$$n_x = \frac{V_x}{V_m} = \frac{220,23}{22,4} = 9,83 \text{ кмоль/ч}.$$

Объемный расход хлора с учетом объемной доли

$$V''_x = \frac{V_x \cdot 100 \%}{\phi} = \frac{220,23 \cdot 100}{98} = 224,72 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Расход пропилена

$$n_{\text{дхэ}} = \frac{m_{\text{дхэ}} \phi_{\text{дхэ}}}{100 \% V_m} = \frac{1925 \cdot 96}{100 \cdot 22,4} = 82,5 \text{ кмоль/ч}.$$

Мольное соотношение пропилена и хлора

$$n_{\text{дхэ}} : n_x = 82,5 : 9,83 = 8,4 : 1.$$

4. Объемная скорость газов в реакционной камере газофазного хлоратора 280 ч^{-1} , суммарный объемный расход метана и хлора $560 \text{ м}^3 / \text{ч}$. Определить диаметр D и высоту H реактора, если соотношение H/D равно $2,5 : 1$.

Решение. Объем реакционной камеры

$$560 : 280 = 2 \text{ м}^3.$$

По формуле

$$V = \pi D^2 H / 4$$

определяем диаметр камеры с учетом соотношения H/D :

$$D = \sqrt[3]{\frac{2}{0,785 \cdot 2,5}} = 1,01 \text{ м}$$

и высоту реактора:

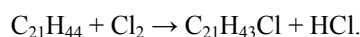
$$H = 2,5 \cdot 1,01 = 2,52 \text{ м}.$$

5. В реактор жидкофазного хлорирования парафина (средняя молекулярная масса 296) поступает в час 250 м^3 электролитического хлора, объемная доля хлора в котором 98 %. Выход хлорпарафина 80 %. Определить число реакторов, если плотность реакционной массы равна 1120 кг/м^3 . Время пребывания массы в реакторе 4 ч. Диаметр реактора 1800 мм, а высота 3300 мм. Коэффициент заполнения 0,75.

Решение. Исходя из средней молекулярной массы парафина найдем его формулу. Общая формула парафинов $C_n H_{2n+2}$.

$$12n + (2n + 2) \cdot 1 = 296, \quad n = 21, \text{ следовательно: } C_{21}H_{44}.$$

Уравнение реакции



Найдем объем хлора в электролитическом хлоре:

$$V_x = V_{\text{э.х.}} \phi = 250 \cdot 0,98 = 245 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Масса хлора

$$m_x = \frac{V_x M_x}{V_m} = \frac{245 \cdot 71}{22,4} = 776,56 \text{ кг/ч}.$$

Рассчитаем массу парафина:

$$m_{\Pi} = \frac{m_x M_{\Pi}}{M_x} = \frac{776,56 \cdot 296}{71} = 3237,49 \text{ кг/ч}.$$

Найдем массу хлорпарафина:

$$m'_{\text{х.п.}} = \frac{m_{\Pi} M_{\text{х.п.}}}{M_{\Pi}} = \frac{3237,49 \cdot 330,5}{296} = 3614,8 \text{ кг/ч}.$$

Масса хлорпарафина с учетом выхода

$$m_{\text{х.п.}} = m'_{\text{х.п.}} \eta = 3614,8 \cdot 0,8 = 2891,84 \text{ кг/ч}.$$

Объем хлорпарафина

$$V_{\text{х.п.}} = \frac{m_{\text{х.п.}} \tau}{\rho} = \frac{2891,84 \cdot 4}{1120} = 10,33 \text{ м}^3.$$

Объем реактора определяется по формуле:

$$V_p = \frac{\pi D^2 H}{4} = 0,785 D^2 H = 0,785 \cdot 1,8^2 \cdot 3,3 = 8,4 \text{ м}^3.$$

Объем реакционной части аппарата

$$V_{\text{р.ап.}} = V_p k = 8,4 \cdot 0,75 = 6,3 \text{ м}^3.$$

Определим число реакторов:

$$N = \frac{V_{\text{р.м.}}}{V_{\text{р.ап.}}} \approx 2.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Определить расходные коэффициенты в производстве метилхлорида (без учета циркуляции сырья), если производительность установки по реакционному газу 2600 кг/ч, а состав реакционных газов в массовых долях следующий: метилхлорид 12 %, метиленхлорид 9 %, трихлорметан 3,5%, тетрахлорметан 0,5 %, метан 54 %, хлор-водород 21 %.
2. Производительность установки газофазного хлорирования метана составляет 18 700 кг реакционного газа в час. Массовая доля трихлорметана в газе составляет 4,1 %, выход трихлорметана в расчете на исходный хлор 19,3 %, мольное соотношение $\text{CH}_4 : \text{Cl}_2$ равно 3,44 : 1. Определить число реакторов, если нагрузка по метану на один аппарат составляет 2300 кг/ч.
3. В реактор газофазного хлорирования поступает в час 1000 м³ метана. В результате хлорирования образуется следующее количество хлорпроизводных: метил-хлорид 530 кг/ч, метиленхлорид 580 кг/ч, трихлорметан 420 кг/ч. Определить объемный расход хлора, степень конверсии метана и мольное соотношение хлор : метан.
4. В реактор жидкофазного хлорирования парафина (средняя молекулярная масса 296) поступает в час 250 м³ электролитического хлора, объемная доля хлора в котором 98 %. Выход хлорпарафина 80 %. Определить число реакторов, если плотность реакционной массы равна 1120 кг/м³, время пребывания массы в реакторе 4 ч. Диаметр реактора 1800 мм, а высота реактора 3300 мм. Коэффициент заполнения 0,75.
5. Определить объемную скорость подачи метана в реактор газофазного хлорирования, если производительность установки с двумя работающими реакторами составляет 19 700 кг реакционного газа в час. Массовая доля метилхлорида в газе 33,3 %, выход метилхлорида 43 % в расчете на исходный хлор, мольное соотношение $\text{CH}_4 : \text{Cl}_2$ равно 3,44 : 1. Объем реактора 2,84 м³.
6. Объемная скорость газов в реакционной камере газофазного хлоратора 280 ч⁻¹, суммарный объемный расход метана и хлора 560 м³/ч. Определить диаметр и высоту реактора, если соотношение H/D равно 2,5 : 1.
7. Определить расходные коэффициенты в производстве метилхлорида, если производительность установки составляет 710 кг метилхлорида в час, выход метилхлорида 90 % от теоретического. Массовые доли метана в техническом метане 94 %, а хлора в электролитическом Cl_2 99 %.
8. Определить затраты электролитического хлора для получения в час 2000 кг реакционного газа, массовая доля метилхлорида в котором 11 %, если степень конверсии хлора составляет 33 %.
9. В реактор газофазного хлорирования поступает в час 1000 м³ метана, объемная доля CH_4 в котором 94 %. Определить массовую производительность реактора по метиленхлориду, если степень конверсии метана равна 50 %, а селективность по метиленхлориду 60 %. Определить также расходный коэффициент метана.
10. Рассчитать материальный баланс хлоратора в производстве хлорбензола (1 т), если состав жидких продуктов (в массовых долях) следующий: бензола – 0,65, хлорбензола – 0,32, дихлорбензола – 0,025, трихлорбензола – 0,005. Массовая доля C_6H_6 в техническом бензоле – 0,975, массовая доля Cl_2 в техническом хлоре – 0,98.

Вариант	m , т	ω (C ₆ H ₆)	ω (C ₆ H ₅ Cl)	ω (C ₆ H ₄ Cl ₂)	ω (C ₆ H ₃ Cl ₃)	ω_r (C ₆ H ₆)	ω_r (Cl ₂)
1	1,00	0,65	0,32	0,025	0,005	0,975	0,98
2	1,00	0,75	0,20	0,035	0,015	0,985	0,99
3	2,00	0,64	0,30	0,050	0,010	0,950	0,96
4	1,00	0,62	0,29	0,055	0,035	0,805	0,928
5	2,00	0,74	0,18	0,060	0,020	0,965	0,97
6	1,50	0,48	0,476	0,037	0,007	0,960	0,961
7	1,50	0,79	0,20	0,007	0,003	0,972	0,984
8	2,00	0,60	0,29	0,100	0,010	0,985	0,996
9	1,00	0,68	0,29	0,022	0,008	0,854	0,897
10	1,50	0,71	0,15	0,100	0,040	0,951	0,964
11	1,50	0,62	0,29	0,055	0,035	0,805	0,928
12	2,00	0,68	0,29	0,022	0,008	0,854	0,897
13	1,00	0,64	0,30	0,050	0,010	0,950	0,96
14	1,50	0,75	0,20	0,035	0,015	0,985	0,99
15	1,50	0,74	0,18	0,060	0,020	0,965	0,97
16	1,00	0,48	0,476	0,037	0,007	0,960	0,961
17	1,00	0,60	0,29	0,100	0,010	0,985	0,996
18	2,00	0,62	0,18	0,060	0,020	0,965	0,97
19	1,50	0,74	0,476	0,037	0,007	0,960	0,961
20	1,00	0,71	0,15	0,100	0,040	0,951	0,964
21	2,00	0,62	0,29	0,055	0,035	0,805	0,928
22	1,50	0,60	0,29	0,100	0,010	0,985	0,996
23	2,00	0,79	0,20	0,007	0,003	0,972	0,984
24	2,00	0,75	0,20	0,035	0,015	0,985	0,99
25	1,00	0,74	0,18	0,060	0,020	0,965	0,97
26	1,00	0,79	0,20	0,007	0,003	0,972	0,984
27	1,50	0,64	0,30	0,050	0,010	0,950	0,96
28	1,00	0,74	0,29	0,100	0,010	0,972	0,984
29	2,00	0,48	0,476	0,037	0,007	0,960	0,961

11. Определить производительность по 1,1,2,2-тетрахлорэтаноу на установке хлорирования ацетилена, если на хлорирование подают в час 130 м³ осушенного ацетилена (массовая доля ацетилена 99,8 %). Степень конверсии ацетилена в тетрахлорэтаноу 98 %. Хлор подают на процесс в 5 %-ном избытке от стехиометрического количества. Определить расходные коэффициенты.

12. На установке хлорирования бензола производительностью по хлорбензолу 4100 кг/ч съём реакционной теплоты осуществляют за счет испарения части бензола. Определить количество теплоты, выделяющейся при хлорировании, и количество испаренного бензола, если теплота его испарения в условиях процесса равна 392 кДж/кг. За счет испарения снимается 80 % выделяющейся теплоты (тепловой эффект равен 201 кДж/моль).

13. 1,2-Дихлорэтан получают хлорированием этилена в полупериодическом барботажном реакторе. Перед началом процесса в реактор загружают до 0,3 объема дихлорэтана. Этилен подается в 5 %-ном избытке по отношению к стехиометрическому. Массовые доли этилена и хлора в технических продуктах 98,5 % и 96 %. Рассчитать материальный баланс получения 1000 т 1,2-дихлорэтана (плотность 1,26 г/см³).

14. Определить количество теплоты, которая выделится при получении 1800 кг пентилхлорида в час, если тепловой эффект хлорирования пентана равен 105 кДж/моль.

15. Определить объемную скорость метана в реакторе газофазного хлорирования, если производительность аппарата по реакционному газу составляет 4920 кг/ч, массовая доля метилхлорида в реакционном газе 9,2 %, выход метилхлорида 33 % в расчете на исходный хлор, мольное соотношение CH₄ : Cl₂ = 3,44 : 1. Реактор газофазного хлорирования имеет внутренний диаметр 0,85 м и высоту 2,5 м.

16. Определить затраты технического метана, в котором массовая доля CH₄ составляет 98,5 %, и затраты электролитического хлора с массовой долей хлора 96 % для получения 1920 кг метилхлорида в час, если мольное соотношение метана и хлора равно 3 : 1, а выход метилхлорида равен 80 % в расчете на исходный хлор

17. Производительность полупериодического барботажного реактора хлорирования этилена составляет 72 т 1,2-дихлорэтана в сутки. Определить объем катализатора в реакторе, если производительность катализатора по 1,2-дихлорэтану равна 90 кг/(м³·ч).

18. В трубчатую печь на пиролиз поступает в час 29 т дихлорэтана. Тепловая напряженность 1 м² радиантной секции равна 37,2 кВт, количество переданной теплоты 1460 кДж на 1 кг образующегося винилхлорида, степень конверсии дихлорэтана в винилхлорид составляет 60 %. Определить число труб радиантной камеры, если их длина равна 12,5 м, а диаметр 152 мм.

19. Составить материальный баланс получения m винилхлорида гидрохлорированием ацетилена. Конверсия ацетилена $X(C_2H_2)$, %, избыток хлороводорода $\omega_{изб}(HCl)$, %. Побочными реакциями пренебречь.

№ варианта	m (CH ₂ CHCl), т	X (C ₂ H ₂), %	$\omega_{\text{изб}}$ (HCl), %
1	1,00	98	10
2	1,00	95	9
3	1,00	99	7
4	1,50	98	11
5	1,50	97	8
6	1,50	96	10
7	2,00	97	12
8	2,00	94	14
9	2,00	95	9
10	1,00	98	6

20. Какие массы ацетилена и хлороводорода необходимы для получения винилхлорида массой m (т) с массовой долей ω , %, если выход последнего по ацетилену составляет η , % от теоретического?

№ варианта	m , т	ω , %	η , %
1	1,0	98	96
2	1,5	99	97
3	1,1	97	95
4	1,3	94	92
5	2,0	95	93
6	1,5	96	94
7	1,4	98	96
8	1,2	93	91
9	1,0	95	93
10	1,6	98	95

21. Какой объем винилхлорида образуется при гидрохлорировании ацетилена, полученного из V природного газа (ф. объемной доли CH₄)?

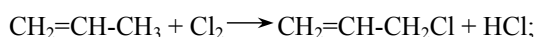
№ варианта	V , м ³	φ	η C ₂ H ₃ Cl, %
1	1,00	0,98	90
2	1,00	0,95	87
3	1,00	0,80	62
4	1,50	0,96	88
5	1,50	0,75	75
6	1,50	0,92	88
7	2,00	0,97	89
8	2,00	0,93	85
9	2,00	0,90	82
10	1,00	0,94	91

22. Определить объемную скорость подачи хлороводорода на установку окислительного хлорирования этилена, если объем псевдоожиженного слоя катализатора в реакторе составляет 75 м³, производительность установки по дихлорэтану 12 500 кг/ч, выход дихлорэтана 85 % по хлороводороду. Определить объем воздуха для проведения процесса.

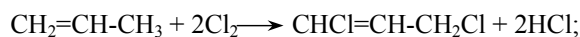
23. На установку хлорирования пропилена производительностью 1050 кг аллилхлорида в час подают в час 1925 м³ технического пропилена, объемная доля C₃H₆ в котором 96 %. Определить затраты электролитического хлора (объемная доля хлора 98 %) и мольное соотношение C₃H₆ : Cl₂, если выход аллилхлорида составляет 80 % по хлору.

24. Определить тепловой эффект реакций образования

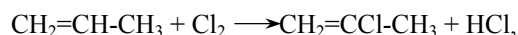
а) аллилхлорида



б) 1,3-дихлорпропена-1



в) 2-хлорпропена-1:



если энергии разрыва связей равны: 412 кДж/моль для С–Н, 239 кДж/моль для С1–С1, 427 кДж/моль для Н–С1, 327 кДж/моль для С–С1.

25. Определить объем катализатора в реакторах гидрохлорирования этилена при производительности 550 кг/ч по этилхлориду, если выход этилхлорида равен 90 % по этилену, а объемная скорость подачи газовой смеси с мольным соотношением $\text{HCl} : \text{C}_2\text{H}_4$, равным 1,05 : 1, составляет 100 ч⁻¹.

26. Определить массу винилхлорида, образующегося при получении комбинированным способом (сочетание хлорирования этилена и дегидрохлорирования дихлорэтана с гидрохлорированием ацетилен).

Исходная газовая смесь углеводородов:

- объем – V , м³; состав: этилен – φ_1 , %, ацетилен – φ_2 , %;
- выход дихлорэтана – η_1 , %;
- выход винилхлорида при дегидрохлорировании дихлорэтана – η_2 , %;
- выход винилхлорида при гидрохлорировании ацетилена – η_3 , %.

№ варианта	V , м ³	φ_1 , %	φ_2 , %	η_1 , %	η_2 , %	η_3 , %
1	100	70	30	90	40	98
2	110	75	25	89	41	97
3	105	65	35	92	38	95
4	102	69	31	91	42	98
5	100	71	29	90	39	96
6	103	75	25	88	40	98
7	111	74	26	94	43	95
8	107	80	20	91	45	94
9	109	74	26	87	44	93
10	106	73	27	93	37	97

27. Определить массу перхлорэтилена, образующегося в результате следующих превращений: ацетилен → 1,1,2,2-тетрахлорэтан → трихлорэтилен → пентахлорэтан → перхлорэтилен. Объем ацетилена – V , м³, выход 1,1,2,2-тетрахлорэтана – η_1 , %, выход трихлорэтилена – η_2 , %, выход пентахлорэтана – η_3 , %, степень конверсии пентахлорэтана – X , %.

№ варианта	V , м ³	η_1 , %	η_2 , %	η_3 , %	X , %
1	100	90	40	92	80
2	110	92	50	89	85
3	105	85	55	92	90
4	102	90	47	91	85
5	100	88	52	90	95
6	103	90	45	88	85
7	111	85	53	94	90
8	107	90	48	91	85
9	109	86	45	90	95
10	106	85	40	93	90

28. Определить массу винилхлорида, образующегося из этилена при сбалансированном по хлору синтезе (хлорирование этилена в 1,2-дихлор-этан; термическое дегидрохлорирование 1,2-дихлорэтана в винилхлорид; окислительное хлорирование этилена в 1,2-дихлорэтан с помощью HCl , образовавшегося при дегидрохлорировании). Объем этилена, израсходованного на хлорирование: V_1 (C_2H_4), м³. Объем этилена, израсходованного на окислительное хлорирование: V_2 (C_2H_4), м³. Выход 1,2-дихлорэтана на стадии хлорирования: η_1 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), %. Выход 1,2-дихлорэтана на стадии окислительного хлорирования: η_2 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), %. Степень конверсии 1,2-дихлорэтана: X ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), %.

№ варианта	V_1 (C_2H_4)	V_2 (C_2H_4)	η_1 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$)	η_2 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$)	X ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$)
1	100	110	90	87	95
2	200	220	92	89	90
3	120	132	94	91	95
4	100	110	95	86	92
5	200	220	94	85	90
6	150	165	90	83	97
7	100	110	93	84	95
8	200	220	97	82	95
9	220	242	92	91	88
10	120	132	90	93	87

29. Составить материальный баланс производства m кг трихлорметана окислительным гидрохлорированием метана. Часть исходного метана сгорает в избытке кислорода.

Массовая доля O_2 в техническом кислороде – $\omega(O_2)$, %; массовая доля CH_4 в техническом метане – $\omega(CH_4)$, %; массовая доля HCl в техническом хлороводороде – $\omega(HCl)$, %; степень конверсии хлорметана – $X(CH_3Cl)$, %; степень конверсии дихлорметана – $X(CH_2Cl_2)$, %; избыток кислорода – $\omega_{изб}(O_2)$, %.

№ варианта	m	$\omega(O_2)$	$\omega(CH_4)$	$\omega(HCl)$	$X(CH_3Cl)$	$X(CH_2Cl_2)$	$\omega_{изб}(O_2)$
1	1000	98	97	95	88	87	5
2	500	93	96	95	81	85	3
3	800	97	95	94	88	86	4
4	600	92	94	97	83	84	4,5
5	700	96	94	92	85	87	5
6	900	98	95	96	87	88	5
7	700	95	97	93	83	84	4
8	1000	93	97	98	82	83	5
9	600	94	96	95	84	85	3,5
10	800	96	92	94	85	86	4,5

30. Рассчитайте материальный баланс производства 1000 кг трихлорметана комбинированным методом: прямое хлорирование метана с оксихлорированием образующейся смеси содержащимся в ней хлористым водородом. В результате хлор используется полностью, а хлороводород не образуется.

Состав органических продуктов (в мас. долях): трихлорметана – 65 %; дихлорэтана – 15 %; хлорметана – 20 %.

Массовая доля хлора в техническом хлоре – 98 %; метана в техническом метане – 97,5 %; кислорода в техническом кислороде – 98 %.

Степень конверсии хлороводорода – 88,2 %.

31. Рассчитайте материальный баланс производства m кг трихлорметана комбинированным методом: прямое хлорирование метана с оксихлорированием образующейся смеси содержащимся в ней хлористым водородом. В результате хлор используется полностью, а хлороводород не образуется.

Состав органических продуктов (в мас. долях): трихлорметана – ω_1 , %; дихлорэтана – ω_2 , %; хлорметана – ω_3 , %.

Массовая доля хлора в техническом хлоре – ω_4 , %; метана в техническом метане – ω_5 , %; кислорода в техническом кислороде – ω_6 , %.

Степень конверсии хлороводорода – X_1 , %; кислорода – X_2 , %.

$\omega_{5\text{ сгор}}$, % исходного углеводорода сгорает до углекислого газа. Кислород взят в избытке $\omega_{6\text{ изб}}$, % по отношению к стехиометрически необходимому для окисления хлороводорода.

№ варианта	m , кг	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	X_1	X_2	$\omega_{6\text{ изб}}$	$\omega_{5\text{ сгор}}$
1	1000	65	15	20	98	97	98	88	87	5	4
2	500	75	8	17	93	96	95	81	85	3	2
3	800	80	4	16	97	95	94	88	86	4	2,5
4	600	78	5	17	92	94	97	83	84	4,5	3
5	700	75	10	20	96	94	92	85	87	5	3,5
6	900	70	6	24	98	95	96	87	88	5	4
7	700	72	6	22	95	97	93	83	84	4	2,5
8	1000	73	7	20	93	97	98	82	83	5	3
9	600	74	5	21	94	96	95	84	85	3,5	2
10	800	73	10	17	96	92	94	85	86	4,5	3,5

32. Рассчитать материальный баланс реактора для получения m кг фреона-12 фторированием тетрахлорметана в жидкой фазе. Состав органических продуктов:

– фреон-12 – $\omega_{ф-12}$, %;

– фреон-11 – $\omega_{ф-11}$, %;

– фреон-13 – $\omega_{ф-13}$, %.

Степень конверсии фтороводорода – X_{HF} , %.

Степень чистоты исходного тетрахлорметана – ω_{CCl_4} , %.

№ варианта	m , кг	$\omega_{ф-12}$, %	$\omega_{ф-11}$, %	$\omega_{ф-13}$, %	X_{HF} , %	ω_{CCl_4} , %
1	500	75	8	17	95	98
2	600	80	4	16	97	95
3	700	78	5	17	92	97
4	800	74	5	21	90	93
5	500	70	10	20	88	92
6	600	75	2	20	95	97
7	700	72	6	22	97	94
8	800	79	6	15	92	95
9	500	73	7	20	95	93
10	600	70	6	24	95	92

33. На установку газофазного каталитического фторирования поступает 800 кг антрацена в час. Определить объемный расход азото-фторидной смеси (объемное соотношение $N_2 : F_2$ равно 2 : 1) и производительность по перфторантрацену, если его выход составляет 43 % от теоретического по антрацену.

34. Определить массовые расходы тетрахлорметана и фторводорода для установки производительностью 1080 кг дихлордифторметана (фреон-12) в час, если выход фреона-12 составляет 78 % по тетрахлорметану и 85 % по фторводороду.

35. На установку получения фреона-12 подают 485 кг фторводорода в час. Определить производительность установки по фреону-12 и расход тетрахлорметана, если выход фреона-12 равен 85,5 % по фторводороду, а мольное соотношение $HF : CCl_4$ равно 0,45 : 1.

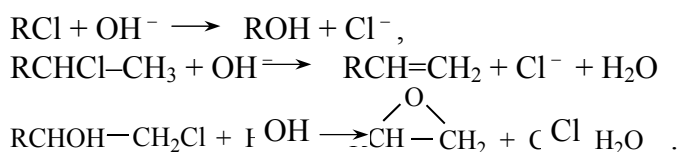
36. На установку газофазного хлоргидрофторирования поступает в час 1084 кг осушенного фторводорода. Производительность 1 м³ катализатора 47,2 кг в час по фтороводороду; общий объем катализатора в реакторе 11,5 м³. Определить необходимое число реакторов.

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

Процессы гидролиза, гидратации, дегидратации, этерификации и амидирования имеют очень важное значение в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза. Гидролизом жиров, целлюлозы и углеводов давно получают мыло, глицерин, этиловый спирт и другие продукты. В области органического синтеза эти процессы используются для производства низкомолекулярных спиртов, фенолов, простых эфиров, α -оксидов, ненасыщенных соединений, карбоновых кислот и их производных (сложных эфиров, ангидридов, нитрилов, амидов) и других соединений. Очень часто рассматриваемые реакции являются промежуточным этапом в многостадийных синтезах других продуктов целевого назначения.

2.1. ГИДРОЛИЗ И ЩЕЛОЧНОЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

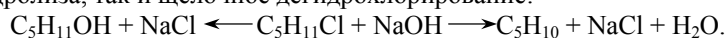
Реакциями гидролиза называют процессы замещения или двойного обмена, протекающие под действием воды или щелочей. Их можно классифицировать на реакции гидролиза, идущие с расщеплением связей C–Cl, C–O, C–N и др. При этом для хлорпроизводных, кроме собственно гидролиза с замещением хлора, может происходить щелочное дегидрохлорирование с образованием ненасыщенных соединений или α -оксидов:



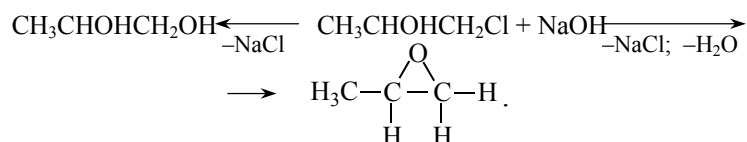
Хлорпроизводные часто используют как промежуточные продукты с целью их дальнейшего превращения путем гидролиза и щелочного дегидрохлорирования. В исходный углеводород вначале вводят атом хлора, обладающий обычно высокой подвижностью, и затем подвергают хлорпроизводное действию гидролизующих агентов. Этим способом в промышленности получают некоторые спирты, фенолы, хлоролефины и α -оксиды.

2.1.1. Теоретические основы процессов

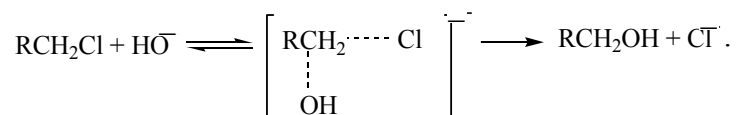
Гидролиз хлорпроизводных водой протекает по медленной обратимой реакции, поэтому для проведения процесса обычно применяют водные растворы более сильных гидролизующих агентов: NaOH, Ca(OH)₂ или Na₂CO₃. При их действии реакция становится необратимой. При этом в общем случае возможно как замещение атома хлора на OH-группу, являющееся классическим примером гидролиза, так и щелочное дегидрохлорирование:



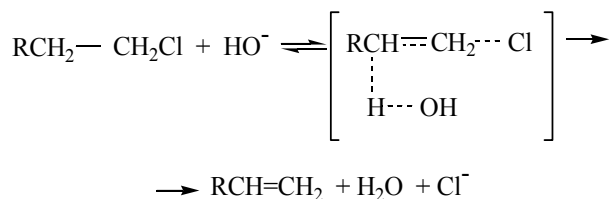
При действии щелочей на хлоргидрины также возможно замещение и отщепление с образованием соответственно гликолей и α -оксидов:



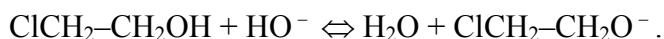
Механизм и кинетика реакций. Гидролиз и щелочное дегидрохлорирование хлорпроизводных принадлежат к реакциям нуклеофильного замещения и отщепления. В большинстве случаев они протекают по бимолекулярному механизму. При гидролизе лимитирующая стадия состоит в атаке гидролизующим агентом атома углерода, с которым связан хлор, причем новая связь образуется синхронно по мере разрыва прежней связи.



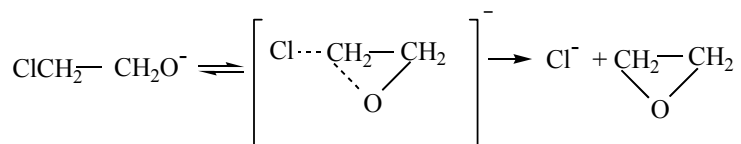
При отщеплении HCl атака OH-иона направлена на атом водорода, находящийся при β -углеродном атоме.



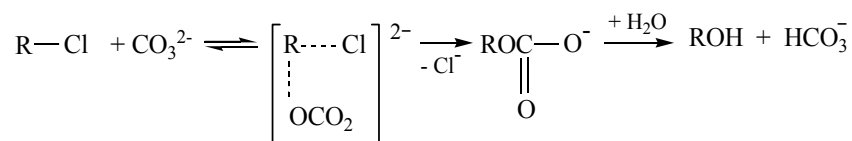
При аналогичной реакции с хлоргидринами быстро устанавливается кислотно-основное равновесие:



Образовавшийся алкокси-анион претерпевает внутримолекулярное замыкание цикла с одновременным ослаблением старой и образованием новой связи:



При гидролизе водным раствором карбоната натрия процесс частично осуществляется гидроксид-ионами, образовавшимися при гидролизе Na_2CO_3 водой, но в нем участвуют также ионы CO_3^{2-} и HCO_3^- . Механизм гидролиза этими ионами состоит в промежуточном образовании нестойких карбонатов, разлагающихся до спиртов:



Кинетическое уравнение, описывающее процесс гидролиза при гомогенных условиях и наличии в растворе разных гидролизующих агентов, имеет вид:

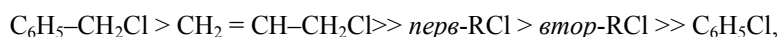
$$v = (k_0 + k_{\text{HO}^-}[\text{HO}^-] + k_{\text{CO}_3^{2-}}[\text{CO}_3^{2-}] + k_{\text{HCO}_3^-}[\text{HCO}_3^-])[\text{RCl}],$$

где k_0 , k_{HO^-} , $k_{\text{CO}_3^{2-}}$ и $k_{\text{HCO}_3^-}$ – константы гидролиза соответственно водой, гидроксильным, карбонатным и бикарбонатным ионами.

Однако гомогенность реакции соблюдается лишь для хлоргидринов. Большинство хлорпроизводных в воде малорастворимы, и процесс протекает в гетерофазной среде. В этом случае реакция проходит в водно-щелочной фазе, и ее ускоряют интенсивное перемешивание и турбулизация потока, способствующие снятию диффузионного торможения при переходе RCl из органической фазы в водную. Тогда скорость реакции также будет описываться предыдущим кинетическим уравнением, но в нем $[\text{RCl}]$ представляет собой концентрацию хлорпроизводного в водной фазе, определяемую коэффициентом распределения. Если продукты не содержатся в органической фазе, $[\text{RCl}]$ является практически постоянной величиной, определяемой растворимостью хлорпроизводного, и скорость будет зависеть только от концентраций гидролизующих агентов. Если же продукты переходят в органическую фазу, разбавляя хлорпроизводное, его концентрация в воде будет падать по мере протекания реакции, вызывая снижение скорости по мере превращения хлорпроизводного.

В последнее время для подобных реакций предложены так называемые катализаторы межфазного переноса, представляющие собой соли или основания четырехзамещенного аммония, в которых одна из алкильных групп имеет достаточно длинную углеродную цепь, чтобы обеспечить их растворимость не только в водной, но и в органической фазе. Основание $\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{OH}^-$ переходит в органическую фазу и осуществляет в ней гидролиз хлорпроизводного, превращаясь в соль $\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Cl}^-$. Последняя возвращается в водную фазу, и под действием щелочи вновь получается основание, повторяющее описанный цикл фазовых переходов и реакций. В некоторых случаях для ускорения процесса рекомендованы также добавки поверхностно-активных веществ, эмульгирующих смесь и способствующих снятию диффузионных торможений.

В соответствии с изложенным механизмом хлорпроизводные по реакционной способности к замещению хлора при гидролизе располагаются в ряд:



зависящий от величины частичного положительного заряда на атоме углерода, с которым связан хлор. При щелочном дегидрохлорировании реакционная способность растет при повышении кислотности атома водорода при β -углеродном атоме. Этому обычно способствует наличие электроноакцепторных заместителей, в том числе атомов галогена.

Селективность процесса и способы ее регулирования. Как показано выше, при действии щелочей на хлорпроизводные возможны параллельные реакции замещения и отщепления HCl , из которых целевой является только одна. На их относительную долю влияют температура, свойства среды и другие факторы, но практически самым эффективным методом регулирования направления этих реакций явился выбор гидролизующего агента. Ранее мы видели, что при замещении гидролизующий агент, атакуя атом углерода, проявляет свои нуклеофильные свойства, в то время как при отщеплении, связываясь с атомом водорода, проявляет себя как основание. Следовательно, для замещения требуется слабое основание, обладающее сравнительно высокой нуклеофильностью, например Na_2CO_3 , а для отщепления HCl – сильное основание с относительно небольшой нуклеофильностью, например NaOH или $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Эта зависимость селективности процесса от вида гидролизующего агента и pH среды изображена на рис. 25.

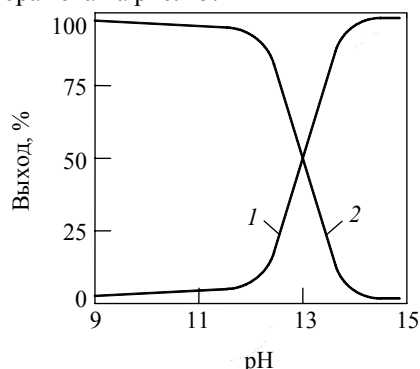
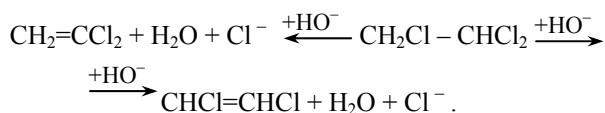


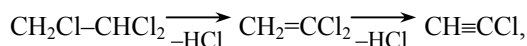
Рис. 25. Зависимость выхода продуктов отщепления (1) и замещения (2) от pH среды при обработке хлорпентанов водными растворами карбоната натрия и гидроксида натрия

При щелочном дегидрохлорировании хлорпроизводных возможна и другая система параллельных реакций, когда водород отщепляется от разных атомов углерода с образованием изомерных олефинов или хлоролефинов, например:

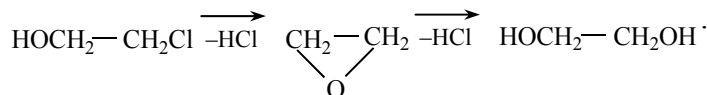


Преимущественное направление реакции определяется правилом Зайцева, согласно которому водород отщепляется от менее гидрированного атома углерода. В этом отношении щелочное дегидрохлорирование значительно селективнее термического, чем и обусловлен его выбор для синтеза некоторых хлоролефинов.

Важное значение имеют последовательные пути образования побочных веществ. При отщеплении HCl возможно более глубокое дегидрохлорирование с получением производных ацетилена:

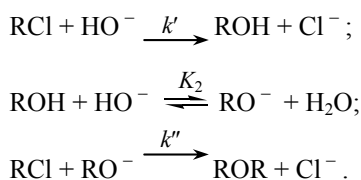


или гидролиз α -оксидов в гликоли:



Наиболее эффективный путь подавления этих побочных реакций состоит в снижении концентрации целевого продукта в реакционной массе путем его непрерывной отгонки. Этому способствует то обстоятельство, что целевой продукт всегда более летучий, чем исходные реагенты, и нередко дает с водой еще более легкокипящую азеотропную смесь.

В случае гидролиза водой побочным продуктом последовательных превращений является простой эфир. Его образование объясняется тем, что первичный продукт реакции – спирт – в результате быстрого кислотно-основного обмена со щелочью дает алкоголяты, также способный взаимодействовать с хлорпроизводным:



В соответствии с этим механизмом дифференциальная селективность по спирту без учета гидролиза водой равна:

$$\Phi_{\text{ROH}} = \frac{d[\text{ROH}]}{d[\text{RCl}]} = 1 - \frac{k''K_2}{k'} \frac{[\text{ROH}]}{[\text{H}_2\text{O}]} .$$

Следовательно, селективность должна падать при накоплении спирта в реакционной массе или, иначе говоря, при увеличении соотношения хлорпроизводного и воды, взятых для реакции (рис. 26). При этом в случае гидролиза сильными щелочами происходит довольно большое снижение селективности, так как алкоголяты более активны, чем ион OH ($k'' > k'$), и множитель $k''K_2 / k'$ обычно больше единицы.

При гидролизе Na_2CO_3 , в соответствии с ранее рассмотренным механизмом, реакция с карбонатным ионом дает только спирт, а простой эфир может получиться лишь за счет реакции со спиртом или с алкоголятом, образовавшимся из OH-иона – продукта гидролиза карбоната натрия водой. Тогда дифференциальная селективность будет равна:

$$\Phi_{\text{ROH}} = \frac{d[\text{ROH}]}{d[\text{RCl}]} = 1 - \frac{\left(k_0'' + k_{\text{RO}^-}'' K_2 \frac{[\text{HO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \right) [\text{ROH}]}{k_0' + k_{\text{HO}^-}' [\text{HO}^-] + k_{\text{CO}_3^{2-}}' [\text{CO}_3^{2-}] + k_{\text{HCO}_3^-}' [\text{HCO}_3^-]} ,$$

где k_0 – константы скорости реакций с водой и спиртом, а k_i' , k_i'' – константы скорости образования спирта и простого эфира.

Из сравнения двух приведенных уравнений видно, что в последнем случае селективность должна быть более высокой и зависеть от мольного соотношения хлорпроизводного и воды (рис. 26, кривая 1).

При гидролизе Na_2CO_3 , в соответствии с ранее рассмотренным механизмом, реакция с карбонатным ионом дает только спирт, а простой эфир может получиться лишь за счет реакции со спиртом или с алкоголятом, образовавшимся из OH-иона – продукта гидролиза карбоната натрия водой. Тогда дифференциальная селективность будет равна:

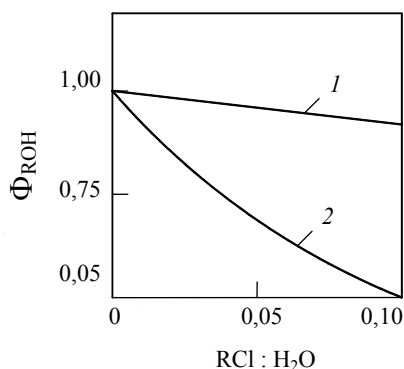


Рис. 26. Зависимость селективности реакции по аллиловому спирту от мольного соотношения аллилхлорида и воды при гидролизе карбонатом натрия (1) и гидроксидом натрия (2)

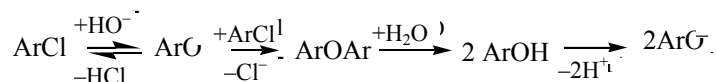
$$\Phi_{\text{ROH}} = \frac{d[\text{ROH}]}{d[\text{RCl}]} = 1 - \frac{\left(k_0'' + k_{\text{RO}}'' - K_2 \frac{[\text{HO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \right) [\text{ROH}]}{k_0' + k_{\text{HO}}' [\text{HO}^-] + k_{\text{CO}_3} [\text{CO}_3^{2-}] + k_{\text{HCO}_3} [\text{HCO}_3^-]},$$

где k_0 — константы скорости реакций с водой и спиртом, а k_i' , k_i'' — константы скорости образования спирта и простого эфира.

Из сравнения двух приведенных уравнений видно, что в последнем случае селективность должна быть более высокой и зависеть от мольного соотношения хлорпроизводного и воды (рис. 26, кривая 1).

Таким образом, гидролиз с замещением атома галогена следует проводить с помощью Na_2CO_3 , что предотвращает отщепление HCl и снижает побочное образование простого эфира. Оптимальное соотношение хлорпроизводного и воды выбирают исходя из экономических соображений — сопоставляя селективность с энергетическими затратами на отгонку избытка воды (обычно этот оптимум соответствует получению водных растворов спирта с концентрацией 1,0 – 1,5 моль/л). Наконец, для повышения селективности гидролиза целесообразно применять реакторы, близкие к модели идеального вытеснения.

В отличие от изложенного, гидролиз арилхлоридов, ввиду их низкой реакционной способности и невозможности отщепления HCl , проводят не раствором Na_2CO_3 , а более активным водным раствором NaOH . В этом случае побочное образование простого эфира не столь существенно, так как при высокой температуре реакции диарилловый эфир гидролизуются водой и может возвращаться на реакцию:

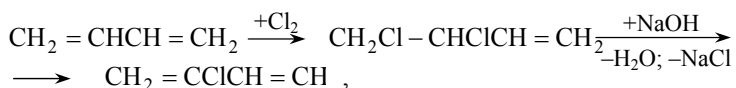
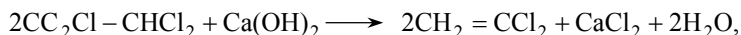


При гидролизе арилхлоридов требуется двойное количество щелочи, так как конечным продуктом является не фенол, а фенолят.

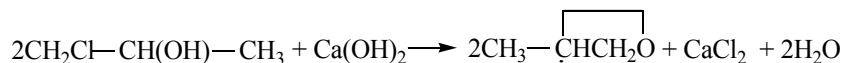
2.1.2. Производство хлоролефинов и α -оксидов щелочным дегидрохлорированием

Два основных типа процессов гидролиза хлорпроизводных состоят в образовании хлоролефинов и α -оксидов. Оба они легли в основу первых промышленных методов получения этих продуктов, но с тех пор их значение постепенно падало. Причиной явилась разработка других, более эффективных методов синтеза, не связанных ни с излишними затратами хлора и щелочи, ни с повышенным образованием сточных вод и отходов солей.

Получение хлоролефинов. Конкуренцию методу щелочного дегидрохлорирования составили процессы термического дегидрохлорирования и совмещенного с ним хлорирования или оксихлорирования. В результате щелочное дегидрохлорирование уже не применяется для получения винилхлорида (из 1,2-дихлорэтана) и стало неперспективным для производства трихлорэтилена (из тетрахлорэтана) и тетрахлорэтилена (из пентахлорэтана). Только из-за высокой селективности этого процесса (в отношении направления отщепления HCl по правилу Зайцева) он сохраняет значение для получения винилиденхлорида из 1,1,2-трихлорэтана и хлоропрена по новому способу его синтеза через бутadiен-1,3 и 1,2-дихлорбутен-3:

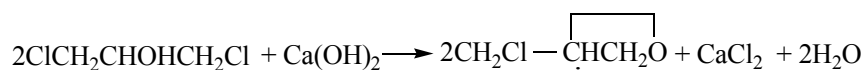


Получение α -оксидов. Здесь конкуренцию хлорному методу синтеза составили окислительные процессы. В результате щелочное дегидрохлорирование хлоргидринов уже не применяется для производства этиленоксида, но еще дает основную массу пропиленоксида:

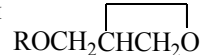


Пропиленоксид (жидкость; температура кипения 33,9 °C) производят в крупных масштабах и применяют для производства пропиленгликоля ($\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$), полипропиленгликолей и неионогенных ПАВ, а также в качестве пестицида (например, для консервирования пищевых продуктов).

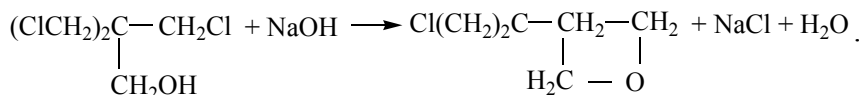
Эпихлоргидрин (жидкость; температура кипения 117 °С) получают щелочным дегидрохлорированием дихлоргидрина глицерина:



Главное его применение – получение эпоксидных полимеров. Эти полимеры отличаются высокой адгезией и термостойкостью, что делает их пригодными для изготовления покрытий, стеклопластиков и т.д. Кроме того, из эпихлоргидрина получают синтетический глицерин, глицидило вый спирт и его простые эфиры



Бис(хлорметил)оксациклобутан – мономер, получаемый щелочным дегидрохлорированием трихлоргидрина пентаэритрита с замыканием четырехчленного оксидного цикла:



Технология процесса. Щелочное дегидрохлорирование проводят при помощи водных растворов сильных щелочей (чаще всего более дешевой $\text{Ca}(\text{OH})_2$, но нередко и NaOH) с непрерывной отгонкой целевого продукта из реакционной массы. Наиболее легко отщепление HCl происходит у хлоргидринов, труднее у полихлоридов этана, но процесс всегда ведут при атмосферном давлении и температуре 100 °С, обеспечивающей кипение смеси и отгонку продукта.

Схема получения эпихлоргидрина изображена на рис. 27. В реактор 1 подают водные растворы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и дихлоргидрина глицерина, а в куб дают острый пар, служащий для обогрева и отгонки продуктов. На тарелках происходит реакция омыления с образованием эпихлоргидрина и побочного продукта – глицерина. Последний стекает в куб колонны, откуда водный раствор CaCl_2 и избыток щелочи выводят на очистку. Летучие продукты вместе с водяным паром конденсируются в холодильнике-конденсаторе 2. Конденсат разделяется в сепараторе 3 на две фазы: водную, содержащую 6 % растворенного эпихлоргидрина, и органическую, на 85 – 90 % состоящую из эпихлоргидрина с примесью воды, трихлорпропана, непрореагировавшего дихлоргидрина глицерина и летучих веществ – аллилхлорида и 2,3-дихлорпропилена. Водную фазу возвращают на орошение реактора 1, а органическую отводят на разделение.

Вначале в колонне 4 отгоняют воду вместе с летучими веществами, которые являются отходами производства. Кубовую жидкость этой колонны направляют на дистилляцию в колонну 5, где эпихлоргидрин отгоняется от более тяжелых продуктов, собирающихся в кубе. Эту смесь непрореагировавшего хлоргидрина и трихлорпропана дополнительно разделяют, возвращая хлоргидрин на гидролиз и получая трихлорпропан в качестве товарного продукта (его наиболее рационально перерабатывать в тетрахлорэтилен и CCl_4 путем хлороллиза). С верха колонны 5 отбирают 98 – 99 %-ный эпихлоргидрин, который дополнительно очищают до концентрации 99,5 % путем ректификации (на схеме не изображено).

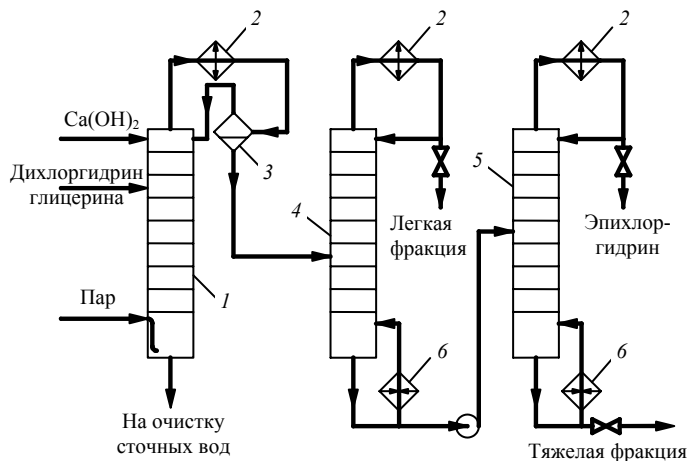


Рис. 27. Технологическая схема получения эпихлоргидрина:

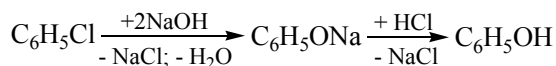
1 – реактор; 2 – холодильники-конденсаторы; 3 – сепаратор; 4 – колонна отгонки легкой фракции; 5 – колонна отделения тяжелой фракции; 6 – кипятильники

При процессах щелочного дегидрохлорирования с образованием хлоролефинов реакционный узел выполняют аналогично рассмотренному. При получении пропиленоксида, полностью смешивающегося с водой, в холодильнике 2 осуществляют частичную конденсацию паров, а сепаратор 3 служит для разделения конденсата и паров. Конденсат возвращают на орошение реактора 1, а пары, состоящие главным образом из пропиленоксида, направляют на ректификацию.

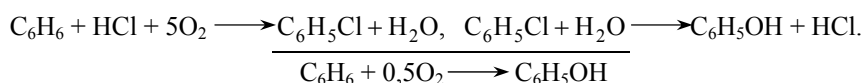
2.1.3. Производство спиртов и фенолов щелочным гидролизом

Гидролиз хлорпроизводных с замещением атома хлора осуществляют в избытке воды при помощи Na_2CO_3 (получение спиртов) или NaOH (синтез фенолов). В зависимости от реакционной способности хлорпроизводных процесс проводят при температуре от 120 – 125 °С (гидролиз аллилхлорида) до 300 – 350 °С (гидролиз хлорбензола). Для поддержания смеси в жидком состоянии требуется давление от 0,5 – 1,0 до 10 МПа. В таких условиях время контакта изменяется от нескольких минут до 20 – 30 мин.

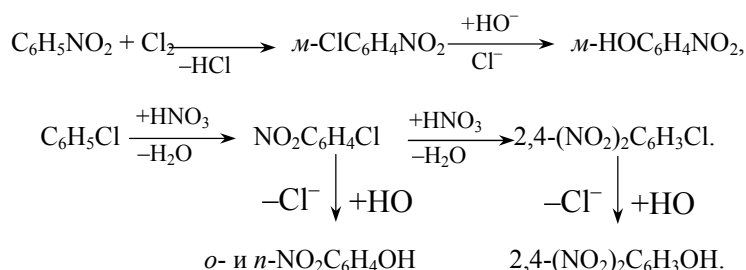
Раньше этот хлорный метод получения спиртов и фенолов имел широкое распространение, но теперь его значение снизилось в связи с разработкой более экономичных способов, не связанных ни с затратами хлора и щелочей, ни с образованием большого количества сточных вод. Так, фенол получали из хлорбензола:



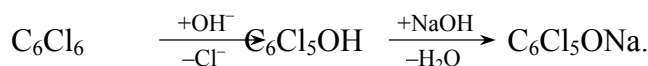
Видоизменение метода состояло в окислительном хлорировании бензола и газофазном гидролизе хлорбензола с использованием HCl на стадии оксихлорирования (способ Рашига):



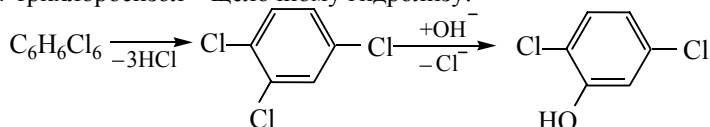
В результате хлор вообще не расходуется, а суммарный процесс сводится к окислению бензола в фенол. Несмотря на это усовершенствование, хлорные методы получения фенола постепенно исчезают, но с их помощью синтезируют некоторые производные фенолов, например *m*-нитро-фенол, *o*- и *p*-нитрофенолы и 2,4-динитрофенолы:



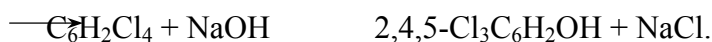
Реакциями щелочного гидролиза получают также многие хлорфенолы. Так, из гексахлорбензола синтезируют уже упоминавшиеся раньше пестициды пентахлорфенол и пентахлорфенолят натрия:



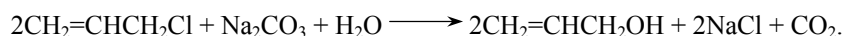
На основе неактивных компонентов гексахлорциклогексана, выделяемых из него при обогащении γ -изомера, развилось производство дихлорфенолов. Для этого гексахлоран подвергают термическому дегидрохлорированию, а образовавшийся 1,2,4-трихлорбензол – щелочному гидролизу:



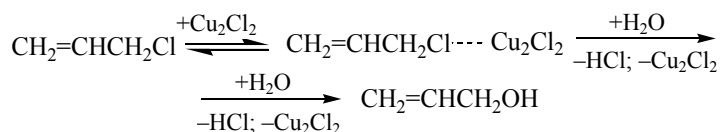
Аналогичным образом из 1,2,4,5-тетрахлорбензола синтезируют 2,4,5-трихлорфенол:



Для получения спиртов щелочной гидролиз хлорпроизводных сохранил некоторое значение как путь синтеза аллилового спирта:

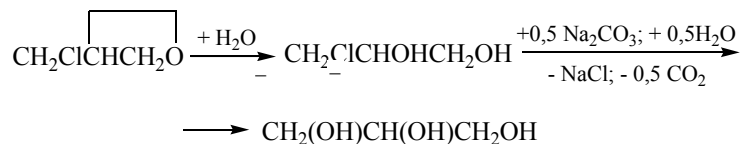


Аллиловый спирт (жидкость; температура кипения 96,2 °С) применяют для производства аллиловых эфиров фталевой, фосфорной и других кислот (эти эфиры являются мономерами); он служит промежуточным веществом в одном из способов синтеза глицерина. Кроме щелочного гидролиза аллилхлорида можно получать аллиловый спирт гидролизом водой в присутствии катализатора (хлорид одновалентной меди в солянокислой среде). Метод пригоден только для реакционно-способных хлоридов аллильного типа, когда для замещения достаточно активирования молекулы за счет образования комплекса с Cu_2Cl_2 :



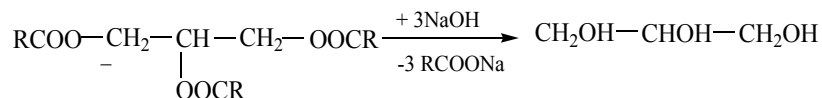
Гидролиз проводят 0,2 %-ным раствором Cu_2Cl_2 в 2,0 – 2,5 %-ной соляной кислоте при 80 °С. Побочно образуются диаллиловый эфир и пропионовый альдегид.

Усложненным, но практически важным примером рассматриваемых процессов является гидролиз эпихлоргидрина. Это вещество содержит атом галогена и трехчленный эпоксидный цикл. Последний гидролизуется водой при катализе Na_2CO_3 , после чего замещается и атом хлора, образуя глицерин:



Побочно получают простые эфиры глицерина.

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



Первый способ получения синтетического глицерина из пропилена через аллилхлорид, дихлоргидрин глицерина и эпихлоргидрин, упомянутый выше, был реализован в промышленности в 1948 г. Этот хлорный метод синтеза глицерина, несмотря на его недостатки (затраты хлора и щелочи, образование сточных вод), сохранил свое значение до настоящего времени.

Технология процесса. В качестве гидролизующих агентов применяют 5 – 10 %-ный раствор Na_2CO_3 или NaOH , который для обеспечения более высокой интенсивности процесса и повышения степени конверсии хлорпроизводного берут в избытке 10 – 25 % к стехиометрическому количеству. Ввиду наличия двух жидких фаз важное значение имеет увеличение поверхности их контакта. При непрерывных процессах это достигается обычно уже в насосе, во всасывающую линию которого подают оба реагента. Сохранение системы в эмульгированном состоянии обеспечивается турбулизацией потока за счет его достаточно большой линейной скорости. Это предопределяет использование реакторов типа змеевиков или многоходовых кожухотрубных аппаратов, что возможно при небольшом времени реакции. Когда ее продолжительность велика и продукт выпускают в небольшом масштабе, процесс осуществляют периодическим способом в автоклаве, перемешивая смесь мешалкой или барботируя через нее пар соответствующего давления.

Реакционную массу по окончании процесса дросселируют до атмосферного давления, причем целевой продукт переходит в газовую фазу (аллиловый спирт) или остается в жидкой (глицерин, фенолы в виде фенолятов). После этого летучие спирты выделяют ректификацией. При получении глицерина приходится отгонять всю воду, попутно отделяя NaCl ; при производстве фенолов подкисляют водную фазу и кристаллизуют образовавшиеся фенолы. Ниже этот процесс рассматривается на примере получения синтетического глицерина хлорным методом.

Схема синтеза глицерина из эпихлоргидрина (рис. 28). Эпихлоргидрин и раствор Na_2CO_3 (5 – 6 %) эмульгируют в насосе 1, где смесь сжимают до 0,6 – 1,0 МПа, и закачивают ее через подогреватель 2 в трубчатый реактор 3. В нем протекают описанные ранее реакции и образуются глицерин и его простые эфиры. Реакционную смесь дросселируют в клапане 4 до атмосферного давления, а в сепараторе 5 отделяют газопаровую фазу (CO_2 и водяные пары) от жидкой (водные растворы глицерина, его эфиров,

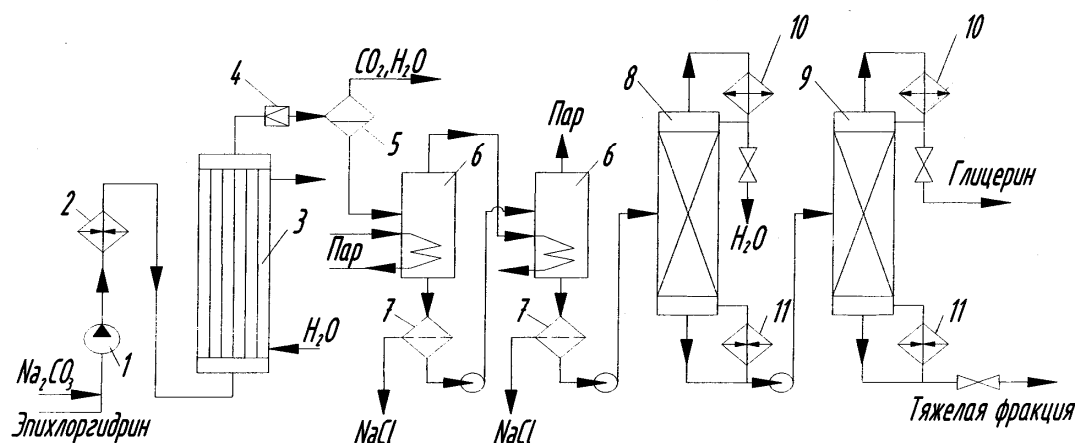


Рис. 28. Технологическая схема получения глицерина хлорным методом:

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

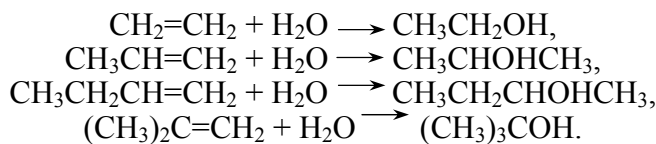
NaCl и непревращенного Na_2CO_3). Ввиду большого различия в летучестях воды и глицерина основную массу воды отделяют выпариванием: жидкость проходит последовательно выпарные кубы 6, из которых первый обогревается посторонним паром, а второй, работающий в вакууме, – соковым паром из первого куба. После каждого выпарного аппарата жидкость проходит фильтры 7, где отделяется NaCl .

Глицерин концентрации около 80 % после выпаривания подвергают вакуум-ректификации в колонне 8 для отделения остатков воды и в колонне 9 – для удаления высококипящих эфиров глицерина, остающихся в кубе. Дистиллят последней колонны представляет собой 98 – 99 %-ный глицерин. Его часто подвергают дополнительной очистке (обесцвечиванию), адсорбируя окрашенные примеси активным углем.

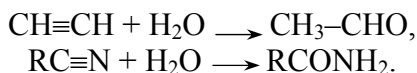
2.2. ГИДРАТАЦИЯ И ДЕГИДРАТАЦИЯ

2.2.1. Теоретические основы процессов

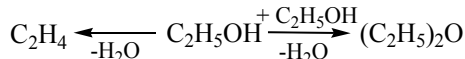
Присоединение воды к олефинам всегда происходит по правилу Марковникова, вследствие чего из этилена образуется этанол, из пропилена и *n*-бутена – изопропанол и *втор*-бутанол, а из изобутена – *трет*-бутанол:



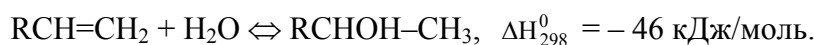
Гидратация по тройным связям ацетилена и нитрилов дает карбонильные соединения – ацетальдегид и амиды:



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



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



Она протекает с выделением тепла, значит, ее равновесие смещается вправо при понижении температуры. Дегидратации, наоборот, способствует нагревание. Изменение энергии Гиббса при гидратации этилена, пропилена и изобутена в зависимости от температуры представлено графически на рис. 29. Видно, что для олефинов разного строения различия в термодинамике рассматриваемых реакций незначительны.

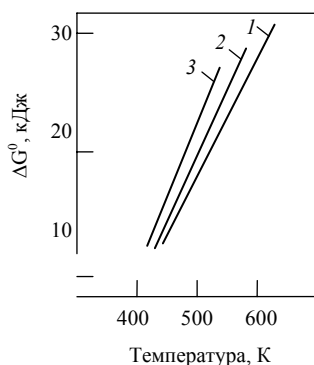


Рис. 29. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для гидратации этилена (1), пропилена (2) и изобутена (3)

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

Зависимость равновесной степени конверсии этилена при его гидратации от давления и температуры изображена на рис. 30, причем аналогичные кривые характерны и для других олефинов. Очевидно, что гидратации способствуют одновременное снижение температуры и повышение давления.

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

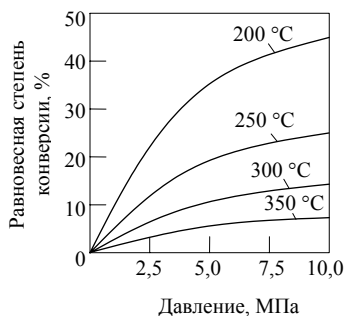
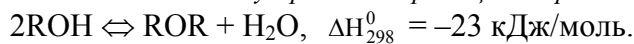


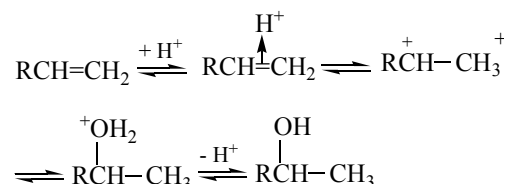
Рис. 30. Зависимость равновесной степени конверсии этилена в этанол от давления при разных температурах и соотношении $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$

В случае этанола ее равновесие описывается уравнением

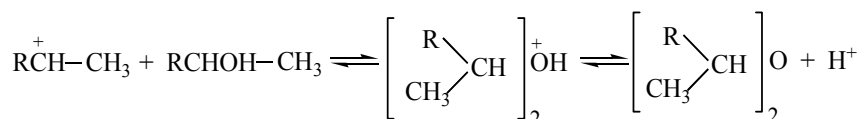
$$\lg K_p = -1,40 + \frac{1200}{T},$$

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

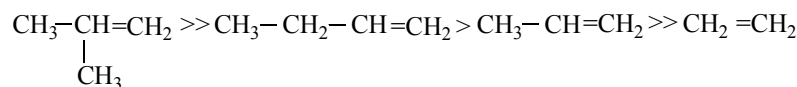
Механизм реакций. Все рассматриваемые реакции принадлежат к числу кислотно-каталитических процессов. Типичными катализаторами гидратации являются достаточно сильные протонные кислоты: фосфорная кислота на носителе, поливольфрамовая кислота, сульфокатиониты. Для дегидратации используют фосфорную кислоту на носителе, оксид алюминия, серную кислоту, фосфаты (например, CaHPO_4) и др. Роль катализаторов при гидратации состоит в протонировании олефина через промежуточное образование π - и σ -комплексов, причем обратная реакция дегидратации идет через те же стадии, но в противоположном направлении:



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



Электрофильный механизм гидратации олефинов определяет уже отмеченное выше направление присоединения по правилу Марковникова, а также изменение реакционной способности олефинов в следующем ряду

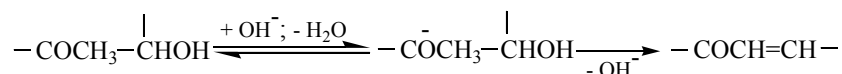


определяемом сравнительной стабильностью промежуточных карбокатионов. Для разных условий и катализаторов отношение реакционных способностей олефинов меняется, составляя, например, для 80 %-ной серной кислоты 16000 : 1000 : 500 : 1 и увеличиваясь для менее сильных кислот. Это очень существенно для выбора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

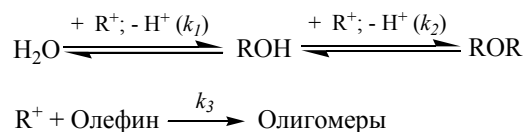
Равновесие гидратации – дегидратации мало зависит от строения олефина и спирта, поэтому ряд реакционной способности олефинов к гидратации соответствует аналогичному ряду спиртов по их способности к дегидратации:

третичный > вторичный > первичный.

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



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

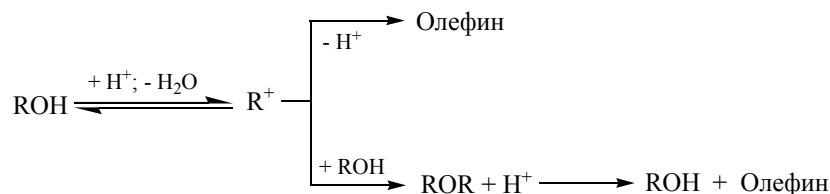


Для состояния системы, далекого от равновесия, из этой схемы вытекает следующее уравнение дифференциальной селективности:

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

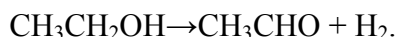
Селективность растет при наличии избытка воды по отношению к олефину и образующемуся спирту. Спирт более реакционноспособен, чем вода $[(k_2/k_1) > 1]$, поэтому надо вести реакцию так, чтобы сохранялся большой избыток воды по отношению к спирту ($\approx 15 : 1$). Выход олигомеров зависит от способности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

Для дегидратации спиртов установлена схема превращений, по которой эфир способен к разложению на олефин и спирт:



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

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



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

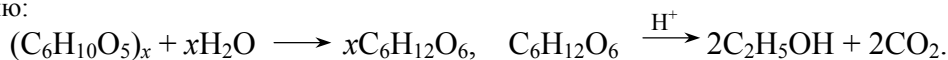
2.2.2. Гидратация олефинов и ацетилена

Гидратацией олефинов получают многие продукты.

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

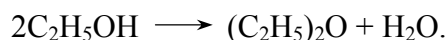
Этанол принадлежит к числу многотоннажных и широко применяемых продуктов органического синтеза. Он является хорошим, хотя и огнеопасным растворителем; в больших количествах используется в пищевой и медицинской промышленности; служит горючим в жидкостных ракетных двигателях, антифризом и т.д. Как промежуточный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

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



Синтетический этанол получают гидратацией этилена.

Диэтиловый эфир (серный эфир) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ – жидкость, кипящая при $34,6^\circ\text{C}$. Он применяется главным образом как растворитель, но недостатком его является высокая пожароопасность. Ограниченные количества диэтилового эфира используют в медицине. Диэтиловый эфир образуется как побочный продукт при гидратации этилена, однако эти количества не покрывают всей потребности, и его специально синтезируют из этанола:

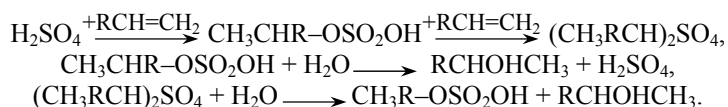


Изопропанол $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ – жидкость (температура кипения $82,5^\circ\text{C}$), смешивающаяся с водой. Его пары дают с воздухом взрывоопасные смеси в пределах концентраций 2 – 12 % (об.). Образует с водой азеотропную смесь, содержащую 88 % спирта и кипящую при $80,3^\circ\text{C}$. Изопропанол нашел применение в качестве растворителя, заменяющего во многих случаях этанол. Кроме того, из него получают сложные эфиры, ацетон и т.д. исключительно синтетическим путем, а именно гидратацией пропилена.

Втор-бутанол $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$ (температура кипения 99,5 °С) и *трет-бутанол* $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ (температура кипения 82,8 °С) представляют собой бесцветные жидкости (первый ограниченно растворим в воде, второй смешивается с ней во всех отношениях). Оба дают с водой азеотропные смеси соответственно с 68 и 78 % спирта. Из этих спиртов большое значение имеет *втор-бутанол*. Он применяется как растворитель, а также для получения сложных эфиров и метилэтилкетона $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$. Эти спирты получают гидратацией соответственно бутенов-1 и -2 или изобутена.

Простые эфиры изопропанола, *втор-* и *трет-бутанола*, получаемые побочно при гидратации соответствующих олефинов, нашли применение в качестве растворителей. Из них наибольшее значение имеет *диизопропиловый эфир* $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{O}$, менее огнеопасный, чем диэтиловый эфир, и способный во многих случаях заменить его в качестве растворителя.

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



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

Для абсорбции этилена и пропилена серной кислотой применяют аппараты двух типов. Первый из них (рис. 31, а) является горизонтальным абсорбером с мешалкой, на валу которой укреплено большое число дисков. Внутреннее пространство абсорбера примерно на $\frac{1}{3}$ заполнено серной кислотой, которая при вращении дисков образует туман, что повышает поверхность контакта фаз. Тепло реакции снимается водой, циркулирующей в рубашке. Этот аппарат работает периодически, но применение каскада из нескольких абсорберов позволяет перейти на непрерывный процесс.

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

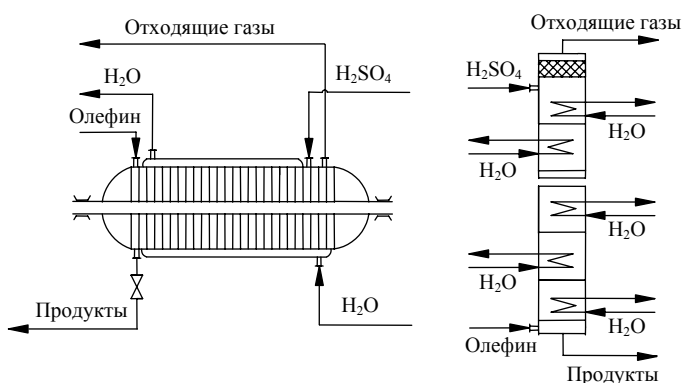


Рис. 31. Реакционные аппараты для сернокислотной гидратации этилена и пропилена:

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

Полученная на первой стадии реакционная масса поступает затем на стадию гидролиза сульфатов. Жидкость разбавляют водой и нагревают острым паром, в токе которого отгоняют спирт, простой эфир и полимеры. Их разделяют отстаиванием и ректификацией, получая спирт с выходом 90 %. Оставшаяся после гидролиза серная кислота имеет концентрацию 40 – 50 %. Ее используют для получения сульфата аммония или концентрируют, чтобы вернуть на абсорбцию и организовать ее рециркуляцию. В наличии этой отработанной кислоты и необходимости ее утилизации состоит главный недостаток сернокислотной гидратации олефинов.

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

Наиболее распространенным катализатором для этого процесса является фосфорная кислота на твердом носителе (широкопористый силикагель, алюмосиликат). Выбор параметров процесса наряду с отмеченными ранее факторами обусловлен экономическими соображениями, особенно снижением энергетических затрат на получение пара и рециркуляцию непревращенного сырья.

ценных веществ. Температура противоположным образом влияет на равновесие и скорость; кроме того, ее повышение способствует усиленной полимеризации олефина и уносу фосфорной кислоты с носителя. Поэтому гидратацию этилена проводят при 260 – 300 °С, когда для поддержания нужной концентрации H_3PO_4 в поверхностной пленке катализатора требуется высокое парциальное давление водяного пара (2,5 – 3,0 МПа). Чтобы повысить степень конверсии водяного пара, получить не слишком разбавленный спирт и этим снизить расход энергии, работают при некотором избытке этилена (1,4...1,6) : 1. Это предопределяет выбор общего давления 7 – 8 МПа, когда равновесная степень конверсии этилена равна 8 – 10 %. Однако фактическую степень конверсии поддерживают на уровне 4 %, что позволяет работать при достаточно высоких объемной скорости (2000 ч⁻¹) и удельной производительности катализатора по спирту 180 – 220 кг/(м³ · ч), получая после конденсации этанол 15 %.

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

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

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

Производство этанола. Из-за малой степени конверсии реагентов и высоких температуры и давления при прямой гидратации этилена важнейшее значение имеют вопросы рециркуляции веществ и экономии энергии. Существующие схемы процессов заметно различаются, в особенности происхождением водяного пара, требуемого для синтеза, и степенью очистки целевого продукта. Водяной пар соответствующих параметров нередко берут со стороны или получают на этой же установке в трубчатой печи. В последнем случае можно организовать водооборот технологической воды. Схема такого процесса изображена на рис. 32.

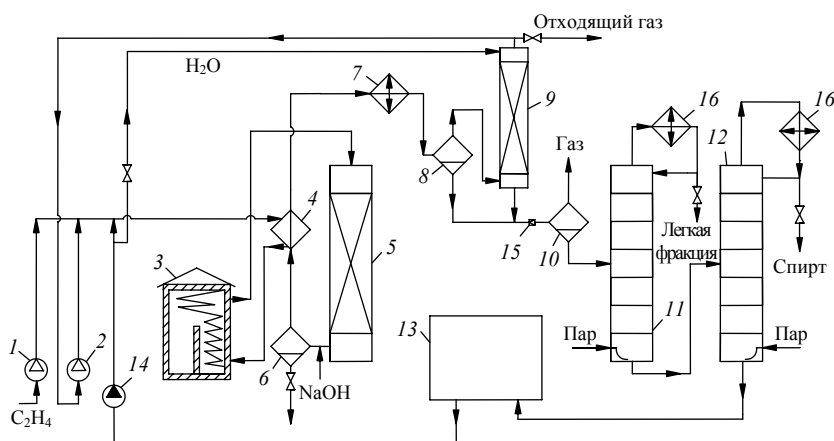


Рис. 32. Технологическая схема получения этанола:

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

Свежий и рециркулирующий этилен сжимают до 8 МПа в компрессоре 1 и циркуляционном компрессоре 2, смешивают с рециркулирующим водным конденсатом и нагревают в теплообменнике 4 горячими реакционными газами. Затем смесь дополнительно нагревают до 280 – 330 °С в трубчатой печи 3 и подают в реактор 5. Реакционные газы содержат пары фосфорной кислоты, и их прежде всего нейтрализуют, впрыскивая водный раствор NaOH. Образующиеся фосфаты отделяют в солеотделителе 6. Тепло газов утилизируют в теплообменнике 4 и после дополнительного охлаждения в водяном холодильнике 7 разделяют жидкую и газовую фазы в сепараторе 8 высокого давления. Газы еще содержат пары спирта, которые улавливают водой в абсорбере 9. Освобожденный от спирта газ рециркулируют с помощью компрессора 2, но часть его сбрасывают в линию топливного газа, чтобы избежать чрезмерного накопления инертных примесей. Водный конденсат после сепаратора 8 и жидкость из абсорбера 9 дросселируют и в сепараторе 10 низкого давления отделяют от растворенных газов, которые используют как топливо. Из сепаратора 10 вытекает 15 %-ный водный раствор этанола, содержащий диэтиловый эфир, ацетальдегид и низкомолекулярные полимеры этилена. Этот раствор подвергают ректификации в колоннах 11 и 12. В первой отгоняют наиболее летучие диэтиловый эфир и ацетальдегид, а во второй – этанол (в виде азеотропной смеси, содержащей 95 % спирта и 5 % воды), причем обогрев осуществляют острым паром. В кубе колонны 12 остается вода, которую очищают на ионообменной установке 13 от солей и возвращают на смешение с этиленом и гидратацию, организуя замкнутый водооборот технологической воды.

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

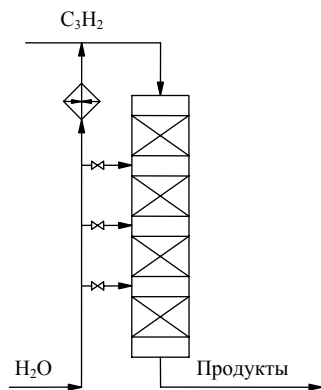


Рис. 33. Реакционный узел для гидратации пропилена на сульфокатионите

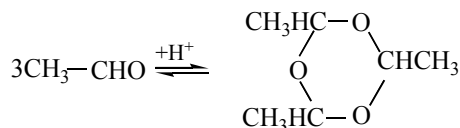
При *жидкофазной гидратации* пропилена в качестве катализатора применяют сульфокатионит (сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом; размер частиц 0,2 – 0,9 мм). Он активен для гидратации пропилена уже при 130 – 150 $^{\circ}\text{C}$. При 6–10 МПа и мольном отношении $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_3\text{H}_6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

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



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

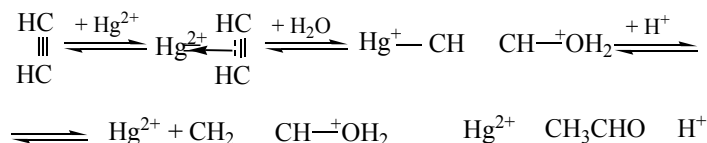
Ацетальдегид является летучей жидкостью (температура кипения 20,8 $^{\circ}\text{C}$), полностью смешивается с водой и дает с воздухом взрывоопасные смеси в пределах концентраций 4 – 57 % (об.). Применяют в крупных масштабах для производства уксусной кислоты, уксусного ангидрида, *n*-бутанола, пентаэритрита $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ и других ценных продуктов. В присутствии кислот дает жидкий циклический тример, называемый паральдегидом:



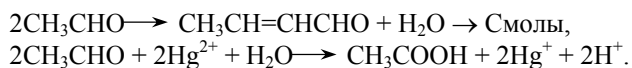
Реакция обратима, поэтому паральдегид можно во многих случаях использовать вместо ацетальдегида.

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

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

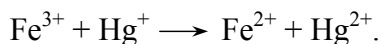


В указанных выше условиях наряду с гидратацией ацетилена протекают два побочных процесса – конденсация ацетальдегида с образованием кротонового альдегида и смол и восстановление ацетальдегидом солей ртути с превращением их в неактивную форму:



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

Ввиду крайней нежелательности восстановления ртутных солей и их быстрого дезактивирования, на практике применяют еще один способ увеличения срока службы катализатора. В реакционный раствор добавляют соль трехвалентного железа, которая способна окислять восстановленную форму ртути снова в двухвалентное состояние:



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

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

При газофазной гидратации ацетилена невозможно удалять ацетальдегид по мере его образования, вследствие чего побочная реакция кротоновой конденсации становится особенно опасной. Она имеет более высокую энергию активации по сравнению с гидратацией, поэтому один из способов повышения селективности состоит в устранении перегрева и организации оптимального теплового режима процесса. Другой способ – применение большого избытка водяного пара и поддержание неполной конверсии ацетилена в реакторе, что ускоряет гидратацию, замедляя в то же время кротоновую конденсацию альдегида. При объемном соотношении водяного пара и ацетилена, равном (7...10) : 1, и степени конверсии ацетилена 40 – 50 % выход ацетальдегида составляет 89 %, а побочно образуется 6 – 7 % кротонового альдегида, 0,5 – 1 % уксусной кислоты и 0,3 % ацетона.

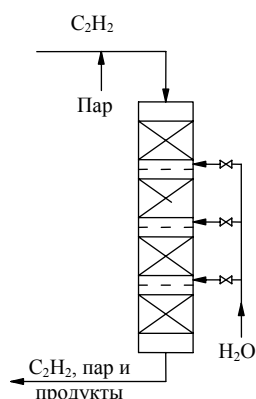


Рис. 34. Реакционный узел с гетерогенным нертутным катализатором для газофазной гидратации ацетилена

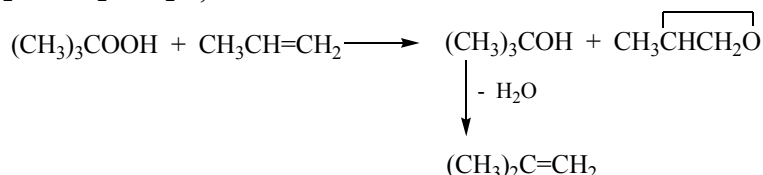
Газофазную гидратацию ацетилена проводят в колонном аппарате с несколькими сплошными слоями катализатора (рис. 34). Предварительно нагретую смесь водяных паров и ацетилена вводят в верхнюю часть реактора, а снизу отводят реакционные газы на конденсацию и разделение. Аппарат не имеет поверхностей теплообмена – сьем выделяющегося тепла осуществляют за счет испарения водного конденсата, вбрызгиваемого в пространство между слоями катализатора. Они разделены, кроме того, колпачковыми тарелками, препятствующими попаданию брызг в последующие слои катализатора.

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

2.2.3. Дегидратация

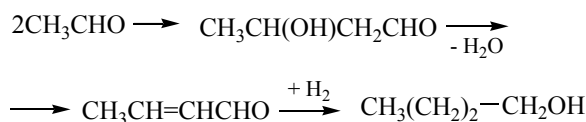
Дегидратация с образованием ненасыщенных соединений. Раньше этот процесс служил для получения низших олефинов из соответствующих спиртов, для чего применяли катализ серной кислотой в жидкой фазе при 100 – 160 °С или вели газофазный процесс с катализатором Al_2O_3 при 350 – 400 °С. В связи с наличием более дешевых источников низших олефинов процесс сохранил значение лишь для получения изобутена.

Дегидратация с получением изобутена проводится с *трет*-бутанолом, образовавшимся при гидропероксидном способе получения пропиленоксида:

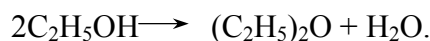


В этом и других случаях дегидратация с образованием ненасыщенных веществ чаще всего является одной из стадий в производстве многих мономеров.

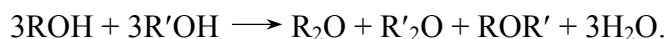
Дегидратация является также одной из стадий получения эфиров метакриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$, некоторых первичных спиртов, например *н*-бутанола:



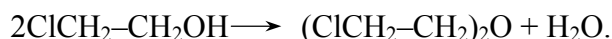
Дегидратация с образованием простых эфиров. Ранее уже говорилось о побочном образовании простых эфиров при гидролизе хлорпроизводных и гидратации олефинов. Этим путем получают, например, диизопропиловый эфир. Однако диэтиловый эфир имеет довольно широкое применение, и его специально производят межмолекулярной дегидратацией этанола при 250 °С на гетерогенном катализаторе Al_2O_3 :



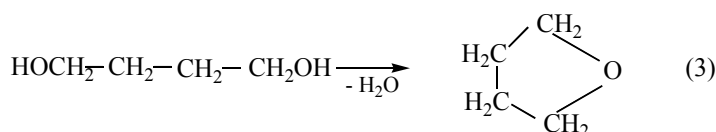
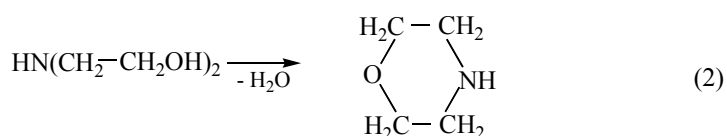
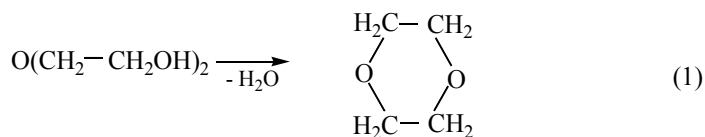
Возможность использования этого же способа для синтеза простых эфиров из изопропанола и высших спиртов ограничена развитием побочного образования олефинов. Вследствие этого большинство эфиров получают в жидкой фазе при более низкой температуре с применением кислотных катализаторов – серной, фосфорной,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



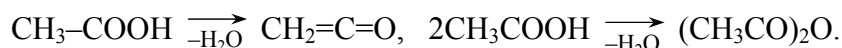
Из симметричных простых эфиров с прямой цепью углеродных атомов интерес представляет β, β' -дихлордиэтиловый эфир (хлорекс), являющийся ценным растворителем и экстрагентом, а также исходным веществом для получения полисульфидных полимеров. Его производят дегидратацией безводного этиленхлоргидрина на кислотном катализаторе:



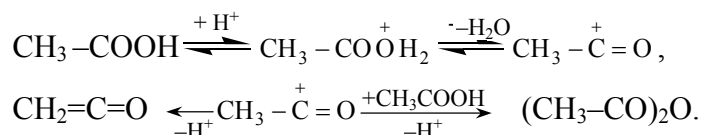
Двухатомные спирты при кислотном катализе способны к замыканию стабильных пяти- или шестичленных циклов. Этим путем из диэтиленгликоля получают диоксан (1), из диэтаноламина – морфолин (2), из бутандиола-1,4 – тетрагидрофуран (3). Все эти вещества (1 – 3) являются растворителями:



Дегидратация карбоновых кислот. Этот процесс занимает несколько особое положение по сравнению с другими реакциями дегидратации. В данном случае продуктами внутри- и межмолекулярной дегидратации являются кетен и уксусный ангидрид:



Эти реакции эндотермичны, и их равновесие смещается вправо только при высокой температуре: 500 – 600 °С в случае образования ангидрида и 700 °С в случае образования кетена. При образовании кетена на равновесное превращение положительно влияет и пониженное давление. Обе реакции протекают в присутствии гетерогенных катализаторов кислотного типа (фосфаты и бораты металлов) или паров фосфорной кислоты, которую можно вводить в исходную смесь в виде эфиров, легко гидролизующихся в свободную кислоту. Механизм реакции в общем подобен другим процессам дегидратации:

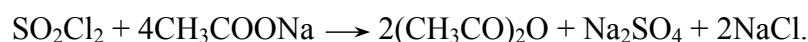


Кетен – газ с резким запахом, конденсирующийся в жидкость при –41 °С. Обладает высокой реакционной способностью, взаимодействуя с различными веществами с образованием уксусной кислоты и ее производных. В частности, с уксусной кислотой он дает уксусный ангидрид:

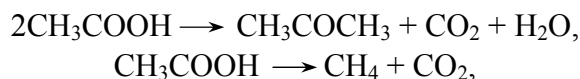


Уксусный ангидрид представляет собой жидкость с резким запахом (температура кипения 141 °С). Он является важным продуктом органического синтеза, широко применяемым в качестве ацетилирующего средства при синтезах эфиров уксусной кислоты, трудно получаемых другими путями, – ацетатов фенолов, ацетатов третичных спиртов и особенно ацетата целлюлозы и ацетатного волокна.

Уксусный ангидрид раньше получали хлорным методом – из сульфурилхлорида и ацетата натрия:



Ввиду большого расхода реагентов и образования отходов солей этот способ был вытеснен дегидратацией уксусной кислоты. Последнюю можно осуществить двумя путями: межмолекулярной дегидратацией или через промежуточное образование кетена. В обоих случаях получаемая газовая смесь содержит очень реакционноспособные уксусный ангидрид или кетен и воду, которые могут легко превращаться при охлаждении обратно в уксусную кислоту. Поэтому надо отделить воду из реакционных газов так, чтобы она не успела прореагировать с кетеном или уксусным ангидридом. При прямом синтезе уксусного ангидрида это достигается быстрым охлаждением реакционного газа с введением азеотропной добавки (этилацетат), которая вместе с водой отделяется от конденсата, разделяемого далее на уксусный ангидрид и уксусную кислоту. При способе с промежуточным образованием кетена быстро охлаждают реакционные газы до 0 °С, и из них конденсируются непревращенная уксусная кислота и вода. Остаточный газ пропускают через колонну, орошаемую уксусной кислотой, где образуется уксусный ангидрид. Побочно при этих реакциях получают ацетон и метан:



но выход уксусного ангидрида достаточно высок (90 %).

Технология процессов. Процессы дегидратации осуществляют двумя основными методами: в жидкой и газовой фазе.

Жидкофазную дегидратацию используют в тех случаях, когда продукт или исходные реагенты недостаточно стабильны при повышенных температурах газофазного процесса. Это относится к синтезу хлорекса, диоксана и морфолина, но в жидкой фазе часто дегидратируют также нитроспирты, гидроксильдегиды и гидроксикетоны, которые можно превращать в соответствующие ненасыщенные вещества и в газовой фазе. В качестве катализаторов используют серную кислоту (концентрацией до 70 %), фосфорную кислоту, кислые фосфаты кальция или магния, сульфокатиониты (последние – при температуре до 150 °С). Процесс ведут при температуре от 100 до 160 – 200 °С и обычном давлении.

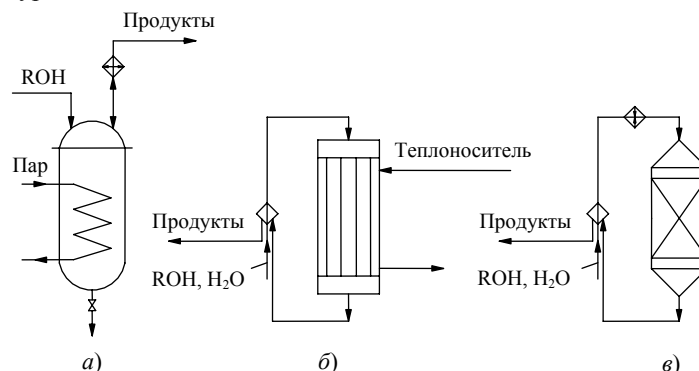


Рис. 35. Реакционные узлы для жидкофазного (а) и газофазных (б, в) процессов дегидратации

Жидкофазную дегидратацию (рис. 35, а) чаще всего осуществляют непрерывно двумя основными способами. В первом из них процесс ведут, непрерывно отгоняя от катализаторного раствора более летучие продукты – целевое ненасыщенное вещество или простой эфир и воду, которые часто дают легкокипящие азеотропные смеси. Реактор обогревают паром и в аппарат непрерывно подают исходный органический реагент. Над реактором находится обратный конденсатор (иногда дефлегмирующая колонка), с помощью которого можно регулировать возврат конденсата, поддерживая концентрацию катализатора постоянной.

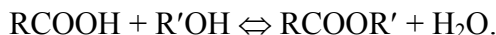
Второй способ применяют для проведения практически необратимых и достаточно быстрых реакций отщепления H_2O с образованием нитроолефинов, ненасыщенных альдегидов и кетонов и других веществ. Он заключается в пропускании подкисленного реагента через змеевиковый или трубчатый реактор при нужной температуре.

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

Газофазную дегидратацию также осуществляют двумя основными методами. Первый применяют для проведения эндотермических процессов внутримолекулярной дегидратации. Реактором служит обогреваемый теплоносителем трубчатый аппарат (см. рис. 35, б), в трубах которого размещен гетерогенный катализатор. Ввиду высокой металлоемкости этих аппаратов наибольшее распространение получили адиабатические реакторы со сплошным слоем гетерогенного катализатора (рис. 35, в), не имеющие поверхностей теплообмена. Они особенно пригодны для проведения слабоэкзотермичных реакций образования простых эфиров, когда температура легко регулируется по всему объему и поддерживается на оптимальном уровне. При эндотермических реакциях образования ненасыщенных соединений, чтобы поддерживать необходимый температурный режим, часто разбавляют исходную смесь перегретым водяным паром, который не дает смеси чрезмерно охладиться и в то же время способствует росту селективности реакции. Наконец, существуют установки с двумя последовательными реакторами адиабатического типа: газ, охладившийся в первом аппарате, перед подачей во второй аппарат подогревают до нужной температуры в теплообменнике при помощи подходящего теплоносителя.

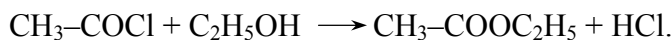
2.3. ЭТЕРИФИКАЦИЯ

Реакциями этерификации называют все процессы, приводящие к образованию сложных эфиров. *Этерификацию* можно рассматривать как процесс совместной дегидратации кислот и спиртов:

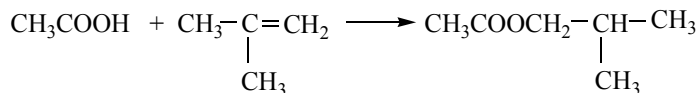


Из других общих методов получения сложных эфиров можно указать следующие:

1. Взаимодействие спиртов с хлорангидридами карбоновых кислот:



2. Взаимодействие карбоновых кислот с олефинами в присутствии серной кислоты, протекающее только при высоких давлениях:



Этерификация карбоновых кислот непосредственно олефинами вместо спирта имеет следующие преимущества:

- исключается стадия получения спиртов из олефинов;
- нет необходимости в выделении воды;
- при большом избытке олефина по отношению к кислоте можно получить эфир высокой степени чистоты;
- достигаются большие скорости реакции.

В табл. 3 приведены показатели процессов этерификации некоторых карбоновых кислот этиленом (катализатор – серная кислота в количестве 0,46 моль на 1 моль карбоновой кислоты).

3. Показатели некоторых процессов этерификации

Получаемый эфир	Отношение этилен : кислота, моль/моль	Температура, °С	Давление, атм	Время реакции, ч	Степень конверсии кислоты в эфир
Этилацетат	3,89 : 1	150	77,3	3	86,9
Этилпропионат	7,33 : 1	185	105,5	1	79,4
Этилбутират	10,20 : 1	185	133,6	3	81,5

Из данных табл. 3 видно, что наиболее легко этерифицируется уксусная кислота. Степень конверсии кислоты в эфир уменьшается с увеличением числа углеродных атомов в молекуле кислоты.

3. Взаимодействие оксида углерода (II) со спиртом и олефином:



Этот синтез можно осуществлять двумя путями. Применяя газообразный оксид углерода (II) и кислотный катализатор, процесс проводят при 700 – 1000 атм и 200 – 300 ° С. Если в качестве источника окиси углерода использовать карбонилы, например Ni(CO)₄, то условия реакции будут значительно мягче; при тех же температурах давление можно снизить до 150 атм.

4. Конденсация двух молекул альдегида по реакции Тищенко:



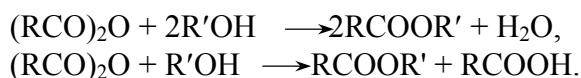
Этим способом получают в заводских масштабах *этилацетат*. Катализатор – смесь этилата алюминия, хлористого алюминия и небольших количеств этилата цинка. Процесс проводят при 0 °С, приливая ацетальдегид к смеси этилацетата, этилового спирта и катализатора. Степень конверсии альдегида достигает 98 %, выход эфира составляет 97 – 98 %.

5. Взаимодействие кетена со спиртами:



Высокий выход эфира получается при использовании в качестве катализатора серной кислоты в количестве 0,25 % от массы реагирующих веществ.

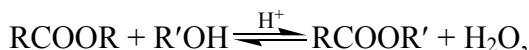
6. Получение сложных эфиров малореакционноспособных спиртов действием на них ангидридов карбоновых кислот:



Этим методом получают ацетат, пропионат и ацетобутират целлюлозы, имеющие широкое применение.

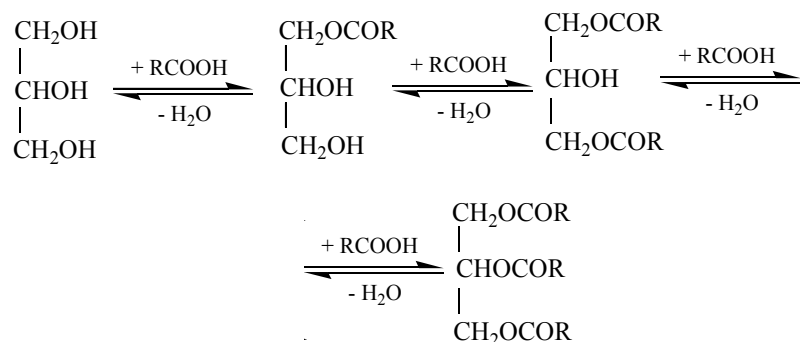
2.3.1. Теоретические основы процесса

Важнейшей из реакций этерификации является обратимое взаимодействие органических или неорганических кислот со спиртами, идущее с образованием сложных эфиров и воды. В случае двухосновных кислот получают два ряда эфиров – кислые и средние, выход которых зависит от соотношения исходных реагентов:

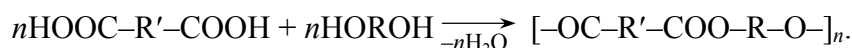




В свою очередь, для двух- и многоатомных спиртов возможно образование неполных и полных эфиров, что также определяется соотношением взятых веществ:



Когда и кислота, и спирт являются бифункциональными, процесс протекает с образованием высокомолекулярных соединений, на чем основан синтез полиэфиров:



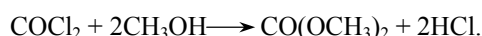
Все упомянутые реакции равновесны, причем обратные процессы представляют собой гидролиз сложных эфиров, называемый омылением.

В обычных условиях этерификация – процесс очень медленный: если при комнатной температуре смешать эквимольные количества кислоты и спирта, то равновесные концентрации будут достигнуты через полтора десятка лет. Реакция значительно ускоряется при повышении температуры и прибавлении к реакционной смеси небольших количеств соляной или других минеральных кислот (ионы водорода служат катализаторами).

Этерификацию спиртов карбоновыми кислотами можно осуществить в отсутствие катализаторов, но для достижения достаточной скорости требуется высокая температура (200 – 300 °С). Все же, когда примесь катализатора трудно отмывается и ухудшает качество продукта, используют некаталитический процесс.

В присутствии кислотных катализаторов (H_2SO_4 , HCl , арилсульфокислоты, ионообменные смолы) этерификация и гидролиз сложных эфиров протекают при 70 – 150 °С. Такой метод, осуществляемый в жидкой фазе, – обычный для синтеза большинства сложных эфиров. Катализаторами могут служить также гетерогенные контакты кислотного типа (Al_2O_3 , алюмосиликаты, фосфаты). В этом случае этерификация проводится в газовой фазе, но такой способ применяют относительно редко.

В некоторых случаях, например для угольной и фосфорной кислот, реакция со спиртами не приводит к желаемому результату, и для получения сложных эфиров этих кислот пользуются их хлорангидридами:



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

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

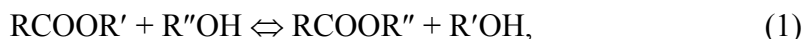


Первая стадия протекает при небольшом нагревании и ускоряется сильными минеральными кислотами. Вторая стадия аналогична этерификации свободными кислотами и тоже требует кислотных катализаторов. Этерификация ангидридами кислот, обычно более дорогими, чем сами кислоты, тоже имеет ограниченное применение,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

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



К рассматриваемому классу реакций относятся также *алкоголиз* (1) и *ацидолиз* (2) сложных эфиров и процессы *перэтерификации* (3). Они представляют собой реакции обменного разложения сложных эфиров со спиртами, кислотами или другим сложным эфиром:



Наибольшее значение имеет алкоголиз сложных эфиров, нередко используемый для практических синтезов. Алкоголиз, ацидолиз и переэтерификация, как и этерификация карбоновыми кислотами, катализируются сильными кислотами.

Применяется также прямая этерификация карбоновых кислот олефинами без стадии гидратации олефинов в спирты; реакция ускоряется катализаторами кислотного типа:



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

Реакции карбоновых кислот со спиртами обратимы, причем, несмотря на неидеальность смеси, равновесие хорошо описывается концентрационной константой равновесия:

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

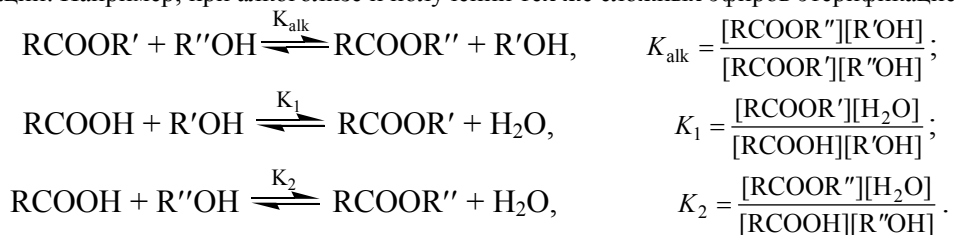
Константа равновесия зависит от строения кислоты и, особенно, от строения спирта. Для первичных насыщенных спиртов с прямой цепью константа равновесия при жидкофазной этерификации их уксусной кислотой равна 4,0 – 4,5 (при стехиометрическом количестве кислоты и спирта в исходной смеси это соответствует равновесной степени конверсии 66 – 68 %). Удлинение углеродной цепи в молекуле спирта ведет к некоторому уменьшению константы равновесия. Вторичным насыщенным спиртам, а также аллиловому и бензиловому спиртам соответствуют более низкие константы равновесия – от 2,0 до 2,5. Наименее благоприятно состояние равновесия при этерификации третичных спиртов и фенолов: константы равновесия для них очень малы – от 0,005 до 0,001, что при стехиометрическом соотношении исходных реагентов дает равновесную степень конверсии всего 6 – 10 %. Вследствие этого третичные спирты и фенолы этерифицируют обычно не свободными кислотами, а более активными хлорангидридами и ангидридами.

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

В отличие от реакций в жидкой фазе, газофазная этерификация карбоновых кислот спиртами является экзотермической и имеет более высокую константу равновесия, зависящую от температуры. Так, при получении этилацетата в газовой фазе константа равновесия равна 30 при 150 °C и 9 при 300 °C.

Для повышения степени конверсии исходных реагентов в сложный эфир имеются различные методы. При жидкофазных реакциях наиболее эффективно отгонять из реакционной массы воду или эфир по мере их образования. Когда это невозможно, а также во всех процессах газофазной этерификации, чтобы повысить равновесную степень конверсии, берут избыток одного из реагентов, обычно наиболее дешевого. В обратном процессе – при гидролизе сложных эфиров – для увеличения степени конверсии, очевидно, необходимы другие условия, а именно проведение реакции в избытке воды.

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

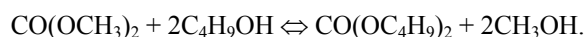


Делением K_1 и K_2 друг на друга получаем:

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

т.е. константа равновесия при алкоголизе равна частному от деления констант равновесия соответствующих реакций этерификации. Вследствие этого равновесие реакций алкоголиза сильно зависит от строения спиртового остатка сложного эфира и строения реагирующего с ним спирта. Очевидно, что алкоголиз, например, этиловых эфиров третичными спиртами и фенолами, имеет ничтожную константу равновесия, но обратный процесс будет протекать почти до полной конверсии.

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



Основы кинетики. Строение спирта влияет на скорость реакции таким же образом, как на ее равновесие, т.е. с удлинением и разветвлением алкильной группы скорость реакции снижается. Особенно медленно этерифицируются третичные спирты и фенолы: для них скорость реакции примерно в 100 раз меньше, чем для первичных спиртов. Вторичные спиртовые группы этерифицируются в 6 – 10 раз медленнее первичных.

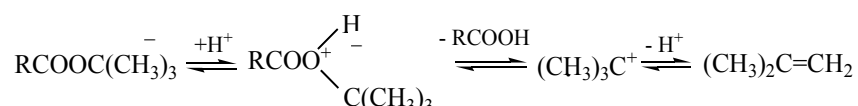
Структурные изменения в молекуле карбоновой кислоты влияют на скорость этерификации противоположно их влиянию на равновесие. Так, удлинение и разветвление углеродной цепи карбоновой кислоты, которое ведет к увеличению константы равновесия, снижает скорость реакции. Особенно медленно реагируют тризамещенные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

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

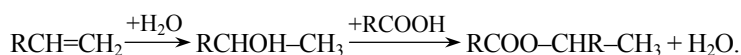


Реакции по алкил-кислородной связи и прямой синтез эфиров из олефинов. Кроме рассмотренных выше реакций по ацил-кислородной связи, типичных для этерификации и превращений сложных эфиров, возможны процессы, идущие с образованием или разрывом алкил-кислородных связей. Они нередко протекают с промежуточным образованием карбокатионов, и им способствует такое строение спиртового и кислотного компонентов, которое благоприятствует поляризации алкил-кислородной связи или стабилизации карбокатиона. Именно по этой причине некоторые сложные эфиры, особенно эфиры серной и арилсульфокислот, являются известными алкилирующими агентами.

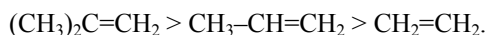
В случае карбоновых кислот подобные свойства больше проявляются у сложных эфиров третичных спиртов, при синтезе и превращениях которых побочно образуются изоолефины:



На обратном направлении этого процесса основан прямой синтез сложных эфиров из карбоновых кислот и олефинов. Реакция экзотермична и обратима, причем ее термодинамические характеристики можно рассчитать из последовательности процессов гидратации олефина и этерификации спирта:



Реакционная способность олефинов зависит от стабильности промежуточных карбокатионов и изменяется в ряду:



Для малореакционноспособного этилена требуется слишком высокая температура, когда равновесие неблагоприятно для осуществления процесса. Поэтому реакция наиболее применима для пропилена и его гомологов.

2.3.2. Технология синтеза эфиров карбоновых кислот

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

Растворителями служат сложные эфиры более дешевых и доступных кислот и спиртов, прежде всего эфиры уксусной кислоты и низших спиртов. Все эти эфиры бесцветны и мало растворимы в воде. Их недостатки – значительная горючесть и взрывоопасность.

Сложные эфиры карбоновых кислот и предельных спиртов применяются как растворители нитрата и ацетата целлюлозы, синтетических и природных смол, в лакокрасочной и других отраслях промышленности. Высококипящие эфиры высших карбоновых кислот применяются как пластификаторы. Некоторые эфиры являются полупродуктами для различных синтезов.

Сложные эфиры низших карбоновых кислот – жидкости, обладающие большей частью фруктовым или фруктово-ягодным запахом. Благодаря этому некоторые из них используются в пищевой промышленности для приготовления искусственных фруктовых эссенций и пр. В воде сложные эфиры растворяются ограниченно.

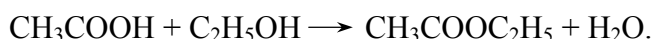
В табл. 4 указаны сложные эфиры, имеющие промышленное значение, и приведены температуры их кипения.

4. Сложные эфиры, имеющие промышленное значение

Сложный эфир	Температура кипения при 760 мм рт. ст.	Сложный эфир	Температура кипения при 760 мм рт. ст.
<i>Эфиры муравьиной кислоты</i>		<i>Эфиры пропионовой кислоты</i>	
Метилформиат	31,8	Метилпропионат	79,9
Этилформиат	54,3	Этилпропионат	99,1
Изопропилформиат	71,3	Изопропилпропионат	111,3

<i>n</i> -Бутилформиат	106,8	<i>n</i> -Бутилпропионат	146,8
		Амилпропионат (техн.)	150 – 160
<i>Эфиры уксусной кислоты</i>		<i>Эфиры <i>n</i>-масляной кислоты</i>	
Метилацетат	57,1	Метил- <i>n</i> -бутират	102,3
Этилацетат	77,1	Этил- <i>n</i> -бутират	121,3
Изопропилацетат	88,4	<i>n</i> -Бутил- <i>n</i> -бутират	166,4
<i>n</i> -Бутилацетат	126,5	Изобутил- <i>n</i> -бутират	156,9
<i>втор</i> -Бутилацетат	112,4	<i>n</i> -Амил- <i>n</i> -бутират	185,0
Изобутилацетат	116,5	Изоамил- <i>n</i> -бутират	184,5
<i>трет</i> -Бутилацетат	95 – 96	<i>Эфиры изомасляной кислоты</i>	
<i>n</i> -Амилацетат	148,0	Метилизобутират	92,6
<i>втор</i> -Амилацетат	125 – 140	Этилизобутират	111,7
		Изопропилизобутират	120,8
		Изобутилизобутират	148,7

Этилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ получают этерификацией этанола уксусной кислотой:

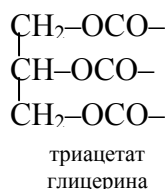
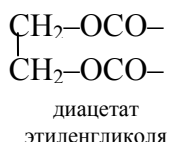
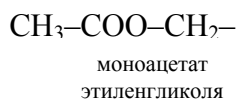


Сложные эфиры уксусной кислоты с одноатомными спиртами – гомологами этанола получают этерификацией соответствующих спиртов уксусной кислотой.

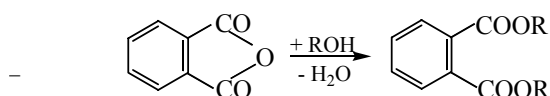
Для получения *изопропил*- и *втор-бутилацетата* используют также способ прямого синтеза из пропилена или *n*-бутена и уксусной кислоты:



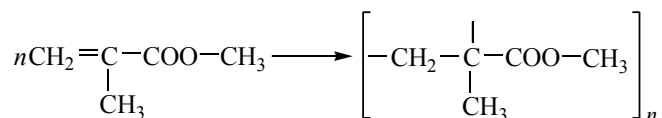
В качестве растворителей применяют также сложные эфиры уксусной кислоты с многоатомными спиртами – этиленгликолем и глицерином:



Как пластификаторы наибольшее значение имеют сложные эфиры фталевой кислоты, получаемые из фталевого ангидрида и спиртов C_4-C_8 , особенно из изеооктанола и 2-этилгексанола:

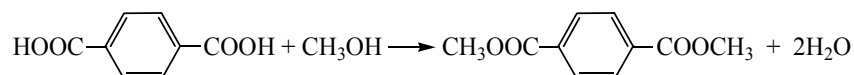


Сложные эфиры ненасыщенных кислот и спиртов ввиду наличия в них двойных связей способны к полимеризации с образованием ценных продуктов. Важное значение имеют эфиры акриловой и метакриловой кислот, особенно *метилметакрилат* $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ (температура кипения 100,3 °С). При полимеризации он дает полиметилметакрилат (органическое стекло, или плексиглас):

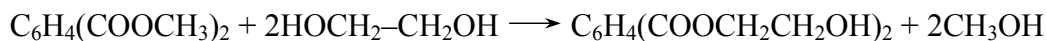


который широко используют для изготовления изделий бытового и технического назначения. Эфиры акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ образуют полимеры с низкой температурой размягчения, поэтому их применяют в виде сополимеров.

Для получения полиэтилентерефталата, применяемого для выработки важного синтетического волокна (терилена, или лавсана), используют *диметиловый эфир терефталевой кислоты* (температура плавления 140 – 141 °С):



Для получения полимера подвергают диметилтерефталат алкоголизу этиленгликолем и затем поликонденсации.



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

- 1) жидкофазные процессы – некаталитические или гомогенно-ката-литические, в которых химическая реакция в той или иной мере совмещена с процессом разделения;
- 2) гетерогенно-каталитические реакции в жидкой или газовой фазе, осуществляемые в проточных аппаратах без совмещения с разделительными процессами.

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

1. Высококипящие эфиры малолетучих кислот и спиртов. К ним относятся эфиры двухосновных кислот, а также эфиры монокарбоновых кислот $\text{C}_4\text{—C}_5$ и выше с гликолями, глицерином или высшими одноатомными спиртами. В такой смеси наиболее летучим компонентом является вода, и ее отгоняют по мере образования без существенной примеси исходных веществ или эфира. Чтобы облегчить испарение воды, можно продувать реакционную массу инертным газом или вести отгонку в вакууме.

2. Высококипящие эфиры достаточно летучих кислот или спиртов. При получении эфиров высших кислот со спиртами $\text{C}_1\text{—C}_8$, а также эфиров уксусной и муравьиной кислот с гликолями и глицерином отгоняют воду из реакционной массы вместе с летучим исходным реагентом. Бутанолы и высшие спирты образуют с водой азеотропные смеси, которые при конденсации разделяются на два слоя. Возвращая спирт на этерификацию и отводя водный (нижний) слой, можно достичь высокой степени конверсии. Когда конденсат гомогенный, нередко добавляют вещества (бензол, дихлорэтан), образующие с водой легкокипящие азеотропные смеси. Вода удаляется с ними, причем азеотропная добавка после конденсации паров и отделения от воды возвращается в реактор. При получении эфиров метанола и этанола этот прием непригоден, и воду отгоняют вместе с избытком спирта; водный спирт затем подвергают ректификации.

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

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

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

Процесс этерификации, совмещенный с отгонкой, можно осуществлять периодическим или непрерывным способом; наибольшее применение имеет последний. Основные варианты оформления реакционных узлов непрерывной этерификации изображены на рис. 36. Первые три имеют реакторы-эфиризаторы (кубы) достаточно большой емкости, обогреваемые паром через рубашку или змеевики. Жидкость в реакторе находится в состоянии кипения (или испарения из нее летучего компонента), и при непрерывной подаче исходных веществ и отгонке летучего продукта протекает химическое превращение. Узлы *a*, *b* и *в* различаются лишь эффективностью систем разделения: в первой имеется только обратный конденсатор, во второй – дефлегмирующая колонка, в третьей – ректификационная колонна с собственным кипятильником, что позволяет увеличить флегмовое число и эффективность разделения. Соответственно, каждую из этих схем целесообразно применять при большом, среднем или малом различии в летучестях кубовой жидкости, остающейся в реакторе, и отгона, удаляемого из реакционной массы. Эти три схемы пригодны в тех же случаях и для периодических процессов этерификации, причем схемы изображены для систем, в которых эфир остается в кубе, а летучим компонентом является азеотропная смесь воды и эфира, которая разделяется в сепараторах на два слоя (воду выводят из системы).

При непрерывной этерификации (схемы *a*, *b* и *в*) кубы будут работать удовлетворительно лишь при высокой скорости химической реакции, иначе полнота превращения или производительность реактора будут слишком низкими. Поэтому для непрерывных процессов часто применяют последовательность (каскад) эфиризаторов с перетоком кубовой жидкости из одного реактора в другой, но с соответствующей разделительной системой при каждом эфиризаторе.

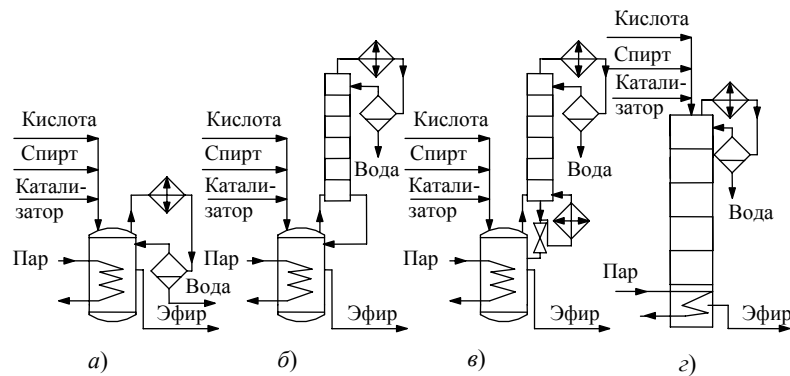


Рис. 36. Реакционные узлы для жидкофазных процессов этерификации, совмещенных с отгонкой азеотропной смеси:
а – куб с конденсатором; *б* – куб с дефлегмирующей колонной;
в – куб с ректификационной колонной; *г* – реактор типа тарельчатой колонны

Другое решение состоит в применении эфиризатора типа тарельчатой колонны (схема *г*). Каждая тарелка, имеющая слой жидкости высотой 0,5 – 1,0 м, играет роль отдельного реактора, причем жидкость перетекает по колонне сверху вниз и находится на каждой тарелке в состоянии кипения, что обеспечивает совмещение химической реакции с ректификацией. Катализатор и менее летучий реагент (обычно кислота) подают на одну из верхних тарелок, а второй реагент – в определенное место по высоте колонны, соответствующее летучести реагента, причем жидкость и пар движутся противотоком. Такой узел особенно удобен для использования при сравнительно медленных химических реакциях (обычных при этерификации с невысокой концентрацией катализатора) и при небольшом различии в летучести отгона и кубового остатка.

В качестве типичного примера рассмотрим технологическую схему непрерывного производства легкокипящего эфира – этилацетата, изображенную на рис. 37. Из напорного бака *1* исходная смесь реагентов, содержащая уксусную кислоту, этанол и серную кислоту в качестве катализатора, непрерывно поступает на реакцию через расходомер. Она вначале проходит теплообменник *2*, в котором нагревается за счет паров, выходящих из реакционной колонны, и затем поступает на верхнюю тарелку эфиризатора *4*. Благодаря обогреву куба колонны острым паром образующийся этилацетат вместе с парами спирта и воды отгоняется из колонны, а жидкость при движении вниз по тарелкам обогащается водой. Время пребывания реакционной массы в эфиризаторе и соотношение исходных реагентов подбирают такими, чтобы кубовая жидкость содержала только небольшое количество непрореагировавшей уксусной кислоты (в ней остается также вся серная кислота). Эту жидкость выводят из куба и после нейтрализации отводят в канализацию.

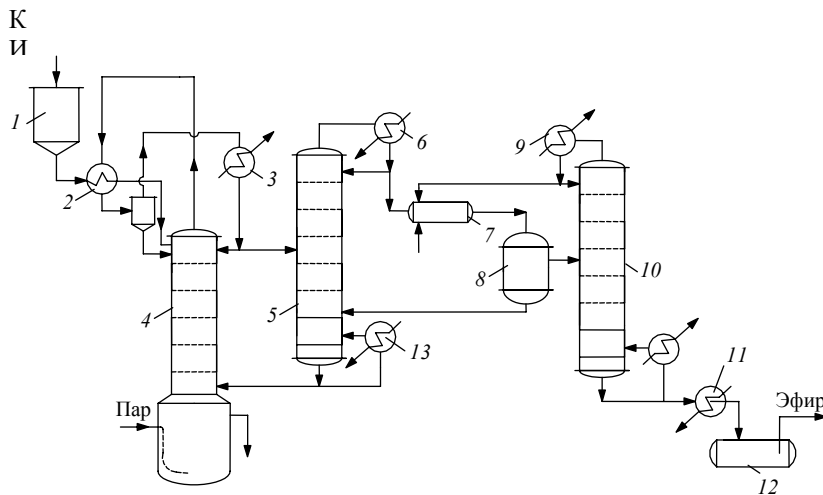


Рис. 37. Технологическая схема непрерывного производства этилацетата:
1 – напорный бак; *2* – теплообменник; *3* – конденсатор; *4* – эфиризатор;
5, 10 – ректификационные колонны; *6, 9* – конденсаторы-дефлегматоры;
7 – смеситель; *8* – сепаратор; *11* – холодильник; *12* – сборник; *13* – кипятильник

Пары, выходящие с верха реактора, содержат $\approx 70\%$ спирта и 20% эфира. Они направляются на охлаждение и конденсацию вначале в теплообменник 2, где нагревают смесь исходных реагентов, а затем – в конденсатор 3. Конденсат из аппарата 2 и часть конденсата из аппарата 3 возвращают на верхнюю тарелку реактора 4. Остальное его количество попадает в ректификационную колонну 5, предназначенную для отделения азеотропной смеси от водного спирта. Куб колонны 5 обогревается при помощи кипятильника 13, а флегму создают в аппарате 6, из которого часть конденсата возвращают на орошение. Кубовая жидкость колонны 5 состоит из спирта (большая часть) и воды. Она отводится из колонны и поступает на одну из нижних тарелок эфиризатора 4, чтобы обеспечить достаточное количество спирта в нижней части этой колонны и добиться более полной конверсии уксусной кислоты.

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

Эфир-сырец из сепаратора 8 направляют на очистку от воды и спирта. Ее проводят в ректификационной колонне 10 путем отгонки низкокипящей тройной азеотропной смеси эфира, спирта и воды. Часть этой смеси после конденсатора 9 идет на орошение колонны 10, а остальное количество возвращается в смеситель 7. Этилацетат отводят из куба колонны 10 и после охлаждения в холодильнике 11 направляют в сборник 12. Некоторые эфиры получают по технологии, существенно отличающейся от описанной. Так, диметилтерефталат производят из высокоплавкой и малорастворимой терефталевой кислоты и метанола под давлением при $250 - 270\text{ }^{\circ}\text{C}$ без катализаторов (во избежание осмоления продукта и необходимости его очистки от катализатора). Реактором служит аппарат с мешалкой, из которого смесь эфира, избыточного метанола и воды поступает на разделение с последующей рециркуляцией спирта. При получении диалкилфталатных пластификаторов из фталевого ангидрида и спиртов $\text{C}_4 - \text{C}_8$ важную роль играет природа катализатора. Применение кислот делает необходимой нейтрализацию и промывку продукта, ведет к потемнению продукта, что ухудшает его потребительские свойства. Это привело к замене кислот на TiO_2 и $\text{Ti}(\text{OR})_4$.

Процесс осуществляют периодически или непрерывно в две стадии: первую, быструю реакцию введения одной алкильной группы проводят в реакторе с мешалкой, куда подают спирт и твердый или предварительно расплавленный фталевый ангидрид. Вторая, медленная стадия этерификации реализована в эфиризаторе типа тарельчатой колонны (рис. 36, з). При этом для синтеза октиловых эфиров иногда рекомендуется посторонний азеотропообразователь; в других схемах он отсутствует, а воду отгоняют в виде азеотропной смеси с избытком октиловых спиртов.

Этерификация при гетерогенном катализе. При катализе протонными кислотами обязательна последующая стадия нейтрализации продукта. В большинстве случаев эфир остается в кубе, и после нейтрализации кислоты необходима промывка эфира и т.д. Все это ведет к повышенному расходу реагентов, потере эфира и образованию сточных вод. В связи с этим получил распространение гетерогенный катализ этерификации, особенно с помощью сульфокатионитов, применяемых при температуре синтеза до $150 - 160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Этерификацию при катализе сульфокатионитом ведут в колонном реакторе со сплошным слоем катализатора, так как отсутствие теплового эффекта делает теплообменные устройства ненужными. Реакция протекает в жидкой фазе, причем при синтезе эфиров низших спиртов для повышения степени конверсии кислоты применяют избыток спирта.

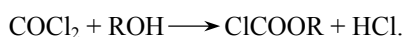
При катализе сульфокатионитами осуществим и синтез сложных эфиров из олефинов. Так, *втор*-бутилацетат получают из *n*-бутена и уксусной кислоты при $110 - 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1,5 - 2,5\text{ МПа}$ на сульфокатионите с селективностью 100% . В этом случае возможно применение и гетерогенных катализаторов кислотного типа, когда оба реагента находятся в газовой фазе. Например, изопропилацетат получают из пропилена и уксусной кислоты при $120 - 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $0,7 - 1,2\text{ МПа}$ с селективностью 100% .

2.3.3. Получение эфиров из хлорангидридов.

Карбонаты и эфиры кислот фосфора

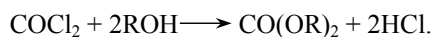
Эфиры карбоновых кислот очень редко получают из хлорангидридов, так как последние являются дорогостоящими веществами. В отличие от этого эфиры угольной кислоты (карбонаты) и эфиры кислот фосфора синтезируют главным образом из хлорангидридов, поскольку соответствующие кислоты не способны к этерификации.

Синтез хлоркарбонатов и карбонатов. Эти эфиры получают из фосгена COCl_2 , являющегося хлорангидридом угольной кислоты (при обычных условиях это газ, конденсирующийся в жидкость при $+8\text{ }^{\circ}\text{C}$). Реакция протекает путем замещения атомов хлора на алкокси-группу в отсутствие катализаторов. При этом способны замещаться оба атома хлора, но первый из них быстро, а второй – значительно медленнее. Это позволяет при более низкой температуре и мольном соотношении реагентов $1 : 1$ получать с высоким выходом эфиры хлоругольной кислоты (хлоркарбонаты), которые по другой классификации называют также хлорформатами, т.е. эфирами хлормуравьиной кислоты:



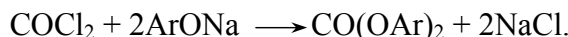
Кроме температуры и соотношения реагентов, высокому выходу хлоркарбонатов благоприятствует порядок загрузки реагентов: надо к избытку фосгена добавлять спирт. Таким образом, в периодических условиях синтез хлоркарбонатов ведут при охлаждении (до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) и перемешивании, постепенно добавляя к жидкому фосгену необходимое количество спирта. Продукт отдувают от растворенного HCl и перегоняют, а выделившийся HCl очищают от фосгена и утилизируют в виде соляной кислоты. Хлоркарбонаты имеют большое практическое значение для производства пестицидов – эфиров карбаминовой кислоты (карбаматы) RNHCOOR .

Диэфиры угольной кислоты (карбонаты) получают из фосгена при $70 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и небольшом избытке спирта:



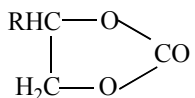
Побочная реакция состоит в образовании хлоралкана из спирта и HCl. Если ее роль существенна, то образующийся HCl можно связывать сухой содой, карбонатом кальция или третичным амином.

При получении эфиров фенолов, менее реакционноспособных, чем спирты, проводят реакцию с водными растворами фенолятов:

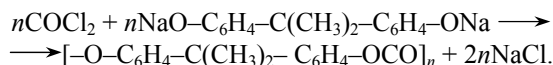


В этом случае во избежание побочного гидролиза фосгена ведут процесс с достаточно концентрированным раствором фенолята и при наличии свободного фенола (чтобы снизить концентрацию гидроксильных ионов).

Из диэфиров угольной кислоты главный интерес представляют циклические карбонаты гликолей



являющиеся ценными растворителями, и поликарбонаты, получаемые из фосгена и щелочного раствора некоторых бисфенолов, особенно дифенилолпропана:

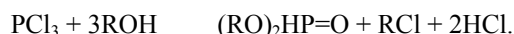


Эфиры кислот фосфора. Их получают из трихлорида фосфора PCl_3 , хлороксида фосфора POCl_3 и тиотрихлорида фосфора PSCl_3 . Реакционная способность этих хлорангидридов по отношению к спиртам и фенолам изменяется в ряду:



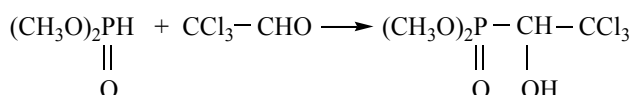
причем, как и в случае фосгена, замещение каждого последующего атома хлора все более замедляется. Это позволяет синтезировать неполные, полные и смешанные (с разными спиртами) эфиры.

Реакции PCl_3 со спиртами протекают уже при низких температурах очень энергично и с большим выделением тепла. Замещение сопровождается перегруппировкой Арбузова, образуются диалкилфосфит и алкилхлорид:



Чаще всего этим путем получают диметилфосфит $\text{HPO}(\text{OCH}_3)_2$. Его синтез осуществляют (периодически или непрерывно) в растворе жидкого хлорметана при температуре -24°C . Тепло реакции снимают за счет испарения растворителя, часть которого отводят на очистку и выпускают как товарный продукт. Образующийся хлорид водорода улавливают в виде соляной кислоты 20 – 30 %. Очистку диметилфосфита проводят в пленочном испарителе перегонкой в вакууме.

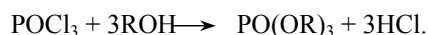
Диметилфосфит является промежуточным продуктом при синтезе других фосфорсодержащих веществ. Так, из него получают известный инсектицид хлорофос, являющийся производным алкилфосфоновой кислоты. Для этого диметилфосфит конденсируют с хлоралем при охлаждении:



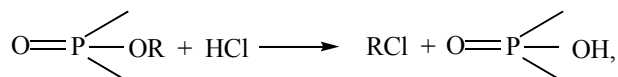
Предложен и одностадийный процесс, в котором совмещены синтез диметилфосфита из CH_3OH и PCl_3 и синтез хлорофоса из диметилфосфита и хлорала.

Реакции POCl_3 со спиртами и фенолами имеют значение главным образом для синтеза экстрагентов (трибутилфосфат), пластификаторов (трикрезилфосфат) и антипиренов.

Взаимодействие хлороксида фосфора со спиртами протекает без катализаторов и щелочей при охлаждении, и только для замещения последнего атома хлора требуется нагревание:



Во избежание побочного образования алкилхлоридов



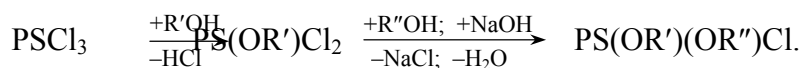
необходимо отдувать образующийся HCl в токе инертного газа. Менее реакционноспособные фенолы реагируют с хлороксидом фосфора при нагревании и в присутствии катализаторов – безводного ZnCl_2 или CaCl_2 :



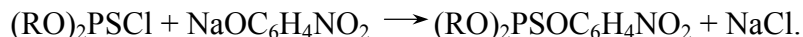
Хлориду водорода дают улетучиться из реакционной смеси и улавливают его в виде концентрированной соляной кислоты. Этим путем в крупном масштабе (периодически или непрерывно) производят трикрезилфосфат – пластификатор полимерных материалов.

Реакции PSCl_3 со спиртами и фенолами применяют исключительно для синтеза пестицидов. Первый атом хлора замещается при действии спиртов при $20 - 30^\circ\text{C}$, для замещения второго атома требуется спиртовой раствор щелочи, для третьего – взаимодействие с алкоholesом или фенолятом. При синтезе большинства пестицидов этого ряда первым этапом являет-

ся получение диалкилхлортиофосфатов с одинаковыми или разными алкильными группами (обычно с метильной и этильной):



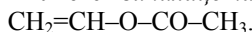
Пестициды метафос и тиофос получают затем соответственно из диметил- и диэтилхлортиофосфатов и *n*-нитрофенолята натрия:



Лучшие результаты получаются при проведении реакции в среде ацетона или метилэтилкетона, когда оба реагента хорошо гомогенизированы. Однако процесс можно вести и с водным раствором нитрофенолята, добавляя к нему при 50 – 100 °С диалкилхлортиофосфат. Во избежание побочной реакции гидролиза надо регулировать pH среды так, чтобы имелся избыток свободного фенола.

2.3.4. Сложные виниловые эфиры

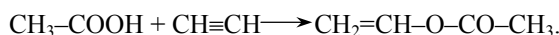
Из сложных виниловых эфиров самым важным является *винилацетат*. Его формула:



Он представляет собой бесцветную легкоподвижную жидкость со специфическим эфирным запахом (температура кипения 73 °С; плотность 0,934 г/см³). В воде при 20 °С растворяется около 2,5 % винилацетата.

Его полимер – поливинилацетат – благодаря высоким адгезионным свойствам и эластичности используется в производстве водоразбавляемых латексных красок, клеев, для аппретирования тканей и т.д. Существенное значение имеют сополимеры винилацетата с этиленом, эфирами акриловой кислоты, стиролом, а также поливиниловый спирт и поливинилацетали.

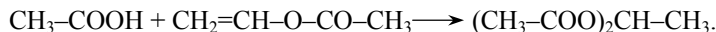
Получают винилацетат винилированием уксусной кислоты:



Процесс можно проводить в жидкой или паровой фазе. Жидкофазный процесс состоит в пропускании ацетилен через уксусную кислоту при 60 – 65 °С. Катализатором служит ртутная соль ацетилсерной кислоты, получаемой взаимодействием оксида ртути смесью уксусной кислоты и олеума, или оксид меди.

Винилацетат по мере его образования выводится из зоны реакции в виде паров, увлекаемых избыточным ацетиленом. Пары винилацетата конденсируют и направляют на ректификацию. Отделяемый от жидкости ацетилен возвращают в производственный цикл.

В качестве побочного продукта при жидкофазном винилировании образуется этилидендиацетат:



Количество образующегося этилидендиацетата может сильно возрасти при несоблюдении оптимального режима процесса (превышение температуры, замедленный вывод винилацетата из реакционной зоны, применение недостаточно селективного катализатора). Парофазный процесс получения винилацетата имеет ряд преимуществ по сравнению с жидкофазным. Общая степень превращения уксусной кислоты при парофазном винилировании достигает 95 – 98 %. Побочная реакция образования этилидендиацетата протекает в значительно меньшей степени, чем при винилировании уксусной кислоты в жидкой фазе.

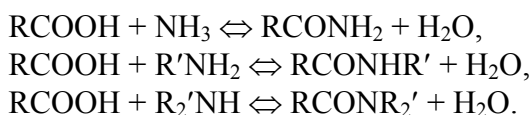
При парофазном винилировании тщательно очищенный ацетилен насыщают парами уксусной кислоты и подогретую парогазовую смесь направляют в трубчатый контактный аппарат. Трубки контактного аппарата заполнены катализатором – ацетатом цинка или кадмия на высокопористом носителе (активированный уголь, силикагель, оксид алюминия). Температура процесса 180 – 200 °С. В начальный период катализатор обогревают высококипящим органическим теплоносителем, циркулирующим в межтрубном пространстве контактного аппарата; при установившемся процессе тепло реакции требуется отводить, что осуществляется при помощи этого же теплоносителя, охлаждаемого в выносном холодильнике. Парофазное винилирование проводят при большом избытке ацетилен. Чем выше мольное отношение ацетилен к уксусной кислоте, тем больше степень превращения кислоты за один проход через катализатор. Наибольшая степень превращения достигается при мольном отношении ацетилен к кислоте от 8 : 1 до 10 : 1. Однако вследствие трудности последующего выделения винилацетата из очень разбавленных контактных газов приходится проводить при значительно меньшем избытке ацетилен (4 : 1 и даже 3 : 1). При этом степень превращения за один проход снижается и увеличивается количество непрореагировавшей кислоты, которую выделяют из контактных газов и возвращают в процесс.

Выделение винилацетата из контактных газов проводят двумя путями – сорбцией растворителями, например ксилолом, или охлаждением контактных газов до –40 или до –45 °С (низкотемпературная конденсация винилацетата).

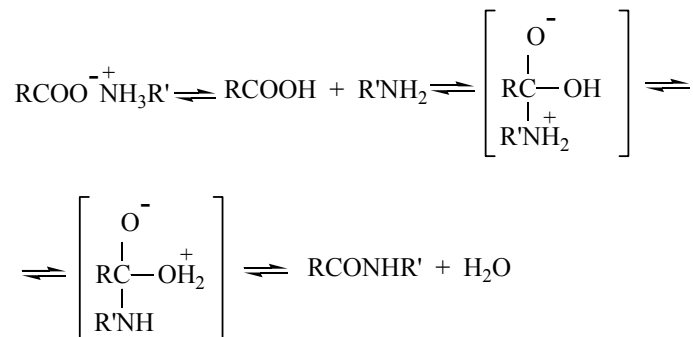
2.4. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗОТПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОТ

2.4.1. Азотпроизводные карбоновых кислот

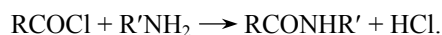
Амидирование. При действии аммиака, первичных или вторичных аминов на карбоновые кислоты получают амиды кислот:



Карбоновая кислота и амин (или аммиак) образуют соль, не активную при амидировании, ее образование ведет к дезактивированию обоих реагентов. Поэтому соль должна вначале продиссоциировать на свободную кислоту и амин, после чего протекает амидирование:



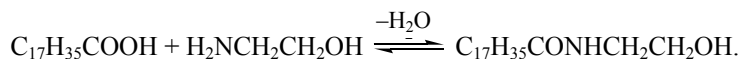
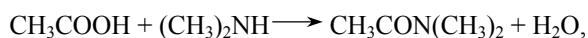
Амидирование, как и этерификацию, можно провести в очень мягких условиях действием хлорангидридов кислот:


$$\text{RCOOR}' + \text{R}''\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{RCONH}'' + \text{R}'\text{OH}.$$

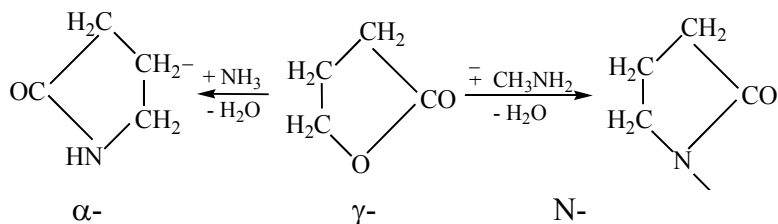
Процессы амидирования имеют важное значение в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза для производства ряда ценных соединений. Из эфиров муравьиной кислоты, синтезируемых из оксида углерода и спиртов в присутствии основных катализаторов, получают диметилформамид:



Из уксусной кислоты и диметиламина получают растворитель диметилацетамид; стеариновая и другие высшие карбоновые кислоты дают с этаноламинами этаноламиды.



К амидированию способны внутренние эфиры гидроксикарбоновых кислот (лактоны). Из γ -бутиролактона и аммиака или метиламина получают α -пирролидон и N-метилпирролидон:



На реакции амидирования основан синтез класса пестицидов – неполных амидов циануровой кислоты. Их получают из цианурхлорида и низших первичных аминов, например из этиламина получают симазин:

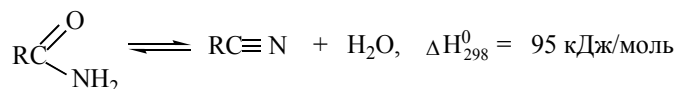


1. Исходные реагенты и образующийся амид мало летучи (получение этаноламидов высших кислот и др.). В этом случае процесс ведут вначале при нагревании до 150 – 200 °С и завершают реакцию отгонкой воды (в вакууме, отдувкой азотом).

2. Наиболее летучим компонентом реакционной массы является один из исходных реагентов (обычно аммиак или амин, как в производстве лактамов из лактонов). Реакцию проводят при 200 – 300 °С с избытком аммиака или амина под давлением, необходимым для поддержания реакционной массы в жидком состоянии. При малой летучести кислоты и амида можно барботировать при атмосферном давлении аммиак, который одновременно выдувает образующуюся воду, способствуя высокой степени конверсии реагентов. Второй вариант обычно применяют и при производстве амидов из сложных эфиров, для чего требуется температура 50 – 100 °С. Так, диметилформамид можно получать при атмосферном или повышенном давлении, барботируя газообразные метилформиат и диметиламин через продукт реакции и совмещая химическую реакцию с отгонкой метанола.

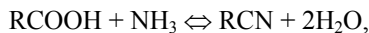
В единичных случаях ведут синтез амидов и в газовой фазе. Например, диметилацетамид получают, пропуская пары уксусной кислоты и диметиламина при 250 °С через реактор, заполненный оксидом алюминия.

Дегидратация амидов и гидратация нитрилов. Дегидратация амидов кислот до нитрилов является равновесным и сильноэндотермическим процессом:



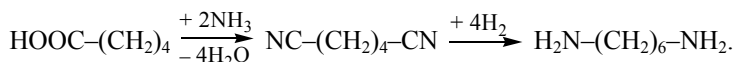
Равновесие смещается вправо только при 300 – 400 °С, причем для ускорения реакции требуются катализаторы кислотного типа (фосфорная кислота на носителе, оксид алюминия, алюмосиликаты, фосфаты).

Таким путем нитрилы можно получать и непосредственно из карбоновых кислот (без промежуточного выделения амидов) в присутствии дегидратирующих катализаторов:

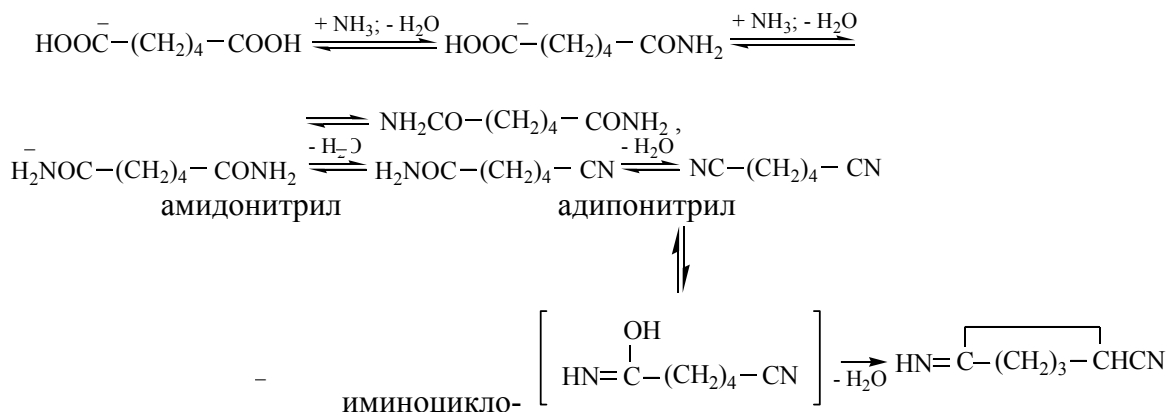


но промышленное значение этот метод может иметь только в тех случаях, когда карбоновая кислота дешевле и доступнее, чем ее нитрил.

Адиподинитрил $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ (динитрил адипиновой кислоты) является промежуточным продуктом при получении гексаметилендиамина из адипиновой кислоты:



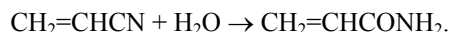
Адиподинитрил можно получать в жидкой и газовой фазе. При газофазном процессе в качестве катализатора применяют фосфорную кислоту на носителе. Сначала через расплавленную адипиновую кислоту, нагретую в испарителе до 200 °С, пропускают избыток аммиака. При этом происходит ступенчатое амидирование до моно- и диамида. Смесь паров этих веществ вместе с избыточным аммиаком поступает в контактный аппарат адиабатического типа, заполненный катализатором. В нем при 390 – 300 °С и времени контакта ≈ 6 с завершается реакция амидирования и происходит дегидратация амида с образованием амидонитрила, адиподинитрила и побочного продукта – иминоцианоциклопентана:



После использования тепла горячей реакционной смеси ее охлаждают, причем адиподинитрил, амидонитрил, иминоцианоциклопентан и вода конденсируются, а несконденсированный аммиак возвращают на реакцию. Воду отделяют от ор-

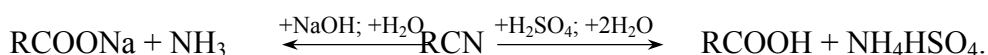
ганических продуктов в сепараторе. Водный слой содержит значительное количество растворенного адиподинитрила, который лучше всего экстрагировать толуолом или ксилолами. Адиподинитрил выделяют в чистом виде (выход $\approx 80\%$) вакуум-перегонкой.

В противоположность дегидратации амидов *гидратация нитрилов* в амиды кислот является экзотермической реакцией и при умеренных температурах практически необратимой. Наибольший интерес она представляет для синтеза акриламида из акрилонитрила:



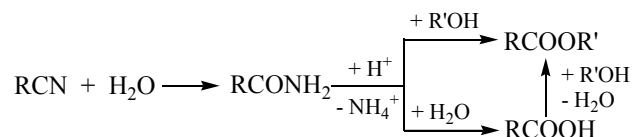
Эффективным катализатором является металлическая медь. Синтез осуществляют в водном растворе при $70 - 120^\circ\text{C}$; из реакционной массы отфильтровывают медь и отгоняют непревращенный акрилонитрил, рециркулируя их в реактор. Водный раствор акриламида упаривают до концентрации $30 - 50\%$ или до получения кристаллического акриламида.

Гидролиз и этерификация нитрилов. Гидролиз нитрилов является одним из распространенных методов синтеза карбоновых кислот. Это объясняется доступностью многих нитрилов. Гидролиз нитрилов протекает через промежуточное образование амидов и катализируется как кислотами, так и щелочами. Катализаторы связывают продукты реакции в соли, что обеспечивает необратимость гидролиза:



Обычно предпочитают кислотный гидролиз, позволяющий получить карбоновую кислоту в свободном виде. Он осуществляется в водной среде с не менее чем стехиометрическим количеством кислоты при $50 - 80^\circ\text{C}$. Реакция сильно экзотермична, поэтому ее проводят, постепенно приливая нитрил к нагретому раствору серной кислоты в охлаждаемом реакторе с мешалкой.

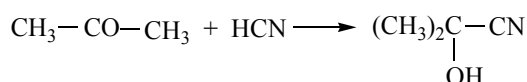
Если целевыми продуктами являются не сами кислоты, а их сложные эфиры, можно совместить гидролиз нитрила с этерификацией. В этом случае процесс ведут со смесью воды и спирта, причем серная кислота катализирует и гидролиз и этерификацию:



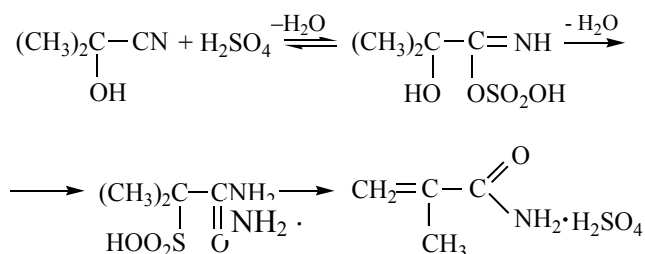
Таким способом можно синтезировать эфиры акриловой кислоты из акрилонитрила:



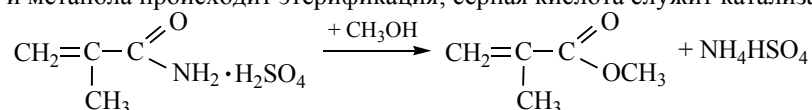
Еще раньше акриловую кислоту и ее эфиры вырабатывали из циангидрида ацетальдегида. Аналогичный этому метод сохраняет значение для производства метакриловой кислоты и ее эфиров. Вначале из ацетона и синильной кислоты синтезируют *ацетонциангидрин*:



При обычном гидролизе последний дает α -оксиизомасляную кислоту $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$, но при обработке ацетонциангидрина 100 %-ной серной кислотой происходит образование имида и затем его дегидратация с образованием ненасыщенного амида:



При добавлении воды и метанола происходит этерификация; серная кислота служит катализатором:



Побочно образуются диметилловый эфир (за счет межмолекулярной дегидратации спирта), эфир α -оксиизомасляной кислоты, немного смол и полимеров. Общим недостатком рассматриваемых методов является большой расход серной кислоты, которую приходится утилизировать в виде малоценного удобрения (сульфат аммония). Получается также значительное количество токсичных сточных вод.

Технологическая схема производства метилметакрилата из ацетонциангидрина представлена на рис. 38. Ацетонциангидрин (АЦГ) и 100 %-ную серную кислоту (моногоидрат) в мольном соотношении $1,0 : 1,5$ непрерывно подают в смеситель I, где образуется имид. При смешении выделяется большое количество тепла, поэтому смеситель снабжен мешалкой и змее-

виком для охлаждения, способными обеспечить температуру 80 – 85 °С. Реакционная смесь перетекает через боковой перелив в реактор 2, где за счет обогрева паром достигается температура 130 – 135 °С. При этих условиях имид превращается в сульфат метакриламида. Полученную реакционную массу смешивают с некоторым количеством воды и частью метанола и направляют в эфиризатор 3 уже встречавшегося ранее типа тарельчатой колонны. Она имеет кипятильник, при помощи которого азеотропную смесь метилметакрилата с водой и метанол отгоняют от раствора сульфата аммония, который выводят из куба. Из-за высокой летучести вводят часть метанола на одну из нижних тарелок эфиризатора, чтобы обеспечить его наличие на всех тарелках. Пары азеотропной смеси и метанола конденсируются в конденсаторе-дефлегматоре 4, причем часть конденсата возвращают в эфиризатор 3 в качестве флегмы, а остальное отводят на переработку. Первый этап переработки – промывка конденсата подщелоченной водой в экстракторе 5, где из органического слоя отмываются метанол и примеси кислотного характера (метакриловая кислота). Часть этого водного экстракта можно использовать для разбавления сульфата метакриламида перед эфиризатором 3, а от остального количества в отпарной колонне 6 отгоняют метанол и растворенный в экстракте метилметакрилат, который возвращают на реакцию. Органический слой с верха экстрактора 5 поступает в ректификационную колонну 7, где отгоняют азеотропную смесь метилметакрилата с водой, возвращаемую на экстракцию. Кубовая жидкость поступает в колонну 8; верхним продуктом является чистый метилметакрилат, а в кубе остаются смолы и полимеры, направляемые на сжигание. Чтобы избежать полимеризации метилметакрилата, на стадиях этерификации и разделения добавляют ингибитор (гидрохинон).

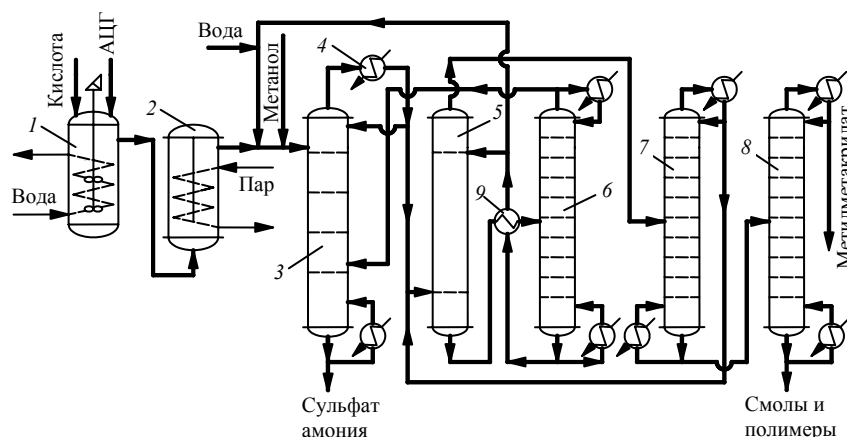


Рис. 38. Технологическая схема получения метилметакрилата из ацетонцианогидрина:

1 – смеситель; 2 – реактор; 3 – эфиризатор; 4 – конденсатор-дефлегматор; 5 – экстрактор; 6 – отпарная колонна; 7, 8 – ректификационные колонны; 9 – теплообменник

2.4.2. Азотпроизводные угольной кислоты

Синтез азотпроизводных угольной кислоты широко используется в реакциях амидирования и этерификации для синтеза ее амидов, амидоэфиров, а также производных изоциановой ($\text{HN}=\text{C}=\text{O}$) и циановой ($\text{HO}-\text{C}\equiv\text{N}$) кислот.

Синтез изоцианатов. Изоцианаты $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$ приобрели важное практическое значение для производства полимерных материалов (полиуретаны) и пестицидов из класса эфиров карбаминовой кислоты (карбаматы).

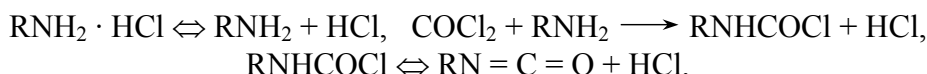
Синтезируют изоцианаты из фосгена и первичных аминов (амидирование фосгена или иначе – фосгенирование амина). Как известно, взаимодействие этих веществ при избытке амина ведет к замещенным карбамидам. Чтобы избежать их образования и получить изоцианаты, процесс проводят при эквимольных соотношениях фосгена и амина или даже при избытке фосгена в растворе толуола, хлорбензола или *о*-дихлорбензола.

Первая стадия состоит во взаимодействии фосгена с амином с образованием карбаминоилхлорида (хлорангидрид алкилкарбаминовой кислоты) и гидрохлорида амина:

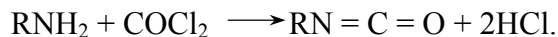


Для предотвращения образования карбамидов по реакции амин добавляют к фосгену, растворенному в одном из перечисленных растворителей, чтобы фосген находился в избытке по отношению к амину. Например, половину необходимого фосгена растворяют в хлорбензоле и на холоде (0 °С) при перемешивании добавляют к нему весь амин. Образуются раствор карбаминоилхлорида и суспензия гидрохлорида амина в растворителе. При этом карбаминоилхлорид реагирует с амином только в небольшой степени, так как он значительно менее реакционноспособен, чем фосген.

Во второй стадии полученную суспензию нагревают до 150 – 200 °С и пропускают через нее остальное количество фосгена с некоторым его избытком, необходимым для полного растворения гидрохлорида амина. При повышенной температуре гидрохлорид амина диссоциирует, фосген реагирует с высвобождающимся амином, а образующийся карбаминоилхлорид отщепляет HCl , давая изоцианат:



Суммарная реакция:



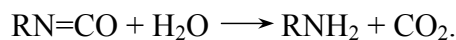
При периодическом процессе проводят синтез в реакторе с мешалкой, барботером для фосгена, рубашкой и змеевиками для охлаждения и нагревания, а также с обратным конденсатором. По окончании реакции продувают раствор азотом, чтобы отделить остатки фосгена и хлорида водорода, и подвергают перегонке с получением товарного изоцианата; растворитель затем регенерируют. Избыточный фосген, уносимый из реактора газообразным HCl, абсорбируют тем же растворителем, который служит для проведения реакции, и используют полученный раствор для последующих операций.

Существует и непрерывный процесс жидкофазного синтеза изоцианатов под давлением, необходимым для сохранения фосгена в виде раствора. По одному из способов процесс ведут в две стадии в двух отдельных аппаратах; один работает при низкой температуре, а другой – при более высокой (150 – 200 °C), т.е. осуществляется непрерывный вариант описанного выше периодического процесса. По другому способу реакцию осуществляют в одну стадию в колонном аппарате при высокой температуре (≈ 200 °C). Избыточный фосген извлекают из отходящего газа (HCl) растворителем и возвращают на реакцию. Выход изоцианатов обычно превышает 90 %.

Из изоцианатов наибольшее практическое значение имеют *m*-толуилендиизоцианат (получаемый из *m*-толуиленамина) и дифенилметанизоцианат (получаемый из 4,4'-диаминодифенилметана и его олигомеров, которые синтезируют из анилина и формальдегида при кислотном катализе реакции).

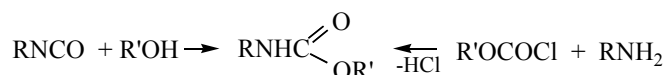
Диизоцианаты служат для выработки полиуретанов (продуктов сополимеризации с гликолями – бутандиолом-1,4, этилен- и пропиленгликолями) и полиэфируретанов (продуктов полимеризации с низкомолекулярными полиэфирами, содержащими на концах OH-группы).

Полиуретаны и полиэфируретаны применяют для получения синтетических волокон, каучуков, лаков и клеев. Из них делают также пенопласты (поролон), для чего в процессе полимеризации добавляют немного воды, которая гидролизует часть изоцианатных групп с выделением диоксида углерода; диоксид углерода вспенивает полимер, придавая ему пористую структуру:



В промышленности производят также ряд моноизоцианатов (фенил-, хлорфенил-, метилизоцианаты), которые используют при синтезе карбаматов и замещенных карбамидов.

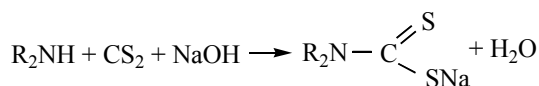
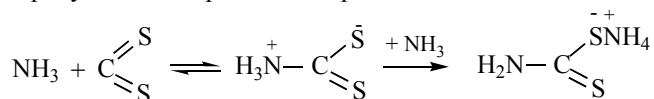
Синтез карбаматов (уретанов). Сложные эфиры алкил- и арилкарбаминных кислот (карбаматы, или уретаны) $\text{RNHCOOR}'$ получают двумя основными методами – взаимодействием изоцианатов со спиртами или амидированием эфиров хлоругольной кислоты:



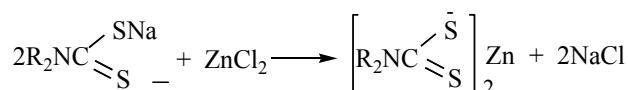
Обе реакции сильно экзотермичны и практически необратимы. Этерификацию изоцианатов проводят при 60 – 80 °C, при перемешивании постепенно добавляя изоцианат в избыток спирта. При реакции с кристаллическими фенолами можно применять растворители (например, тетрахлорметан). Процесс амидирования хлоругольных эфиров аналогичен рассмотренному ранее синтезу сложных эфиров или амидов из хлорангидридов кислот. Оба метода дают высокий выход уретана (более 95 %) и близки по экономическим показателям.

Многие эфиры замещенных карбаминных кислот являются пестицидами, достаточно легко разлагающимися в природных условиях с образованием малотоксичных соединений.

Дитиокарбаматы (дитиоуретаны). В отличие от карбаматов, соли алкилдитиокарбаминных кислот (дитиокарбаматы) легко получают прямым амидированием сероуглерода аммиаком или аминами. Обычно реакцию проводят при эквимолярном соотношении реагентов в присутствии гидроксида натрия:



Процесс осуществляют в водной среде, постепенно добавляя сероуглерод (в избытке 3 – 4 % по отношению к амину) к хорошо перемешиваемому водному раствору амина и NaOH (избыток NaOH до 5 % по отношению к амину) при 25 – 35 °C. По окончании реакции нейтрализуют жидкость и выделяют дитиокарбамат в виде нерастворимых солей цинка, марганца и др.:



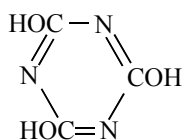
Диэтилдитиокарбамат цинка применяют как ускоритель вулканизации каучука. Тетраметилтиурамдисульфид и некоторые соли дитиокарбаминной кислоты являются пестицидами. Для этой же цели используют сложные эфиры дитиокарбаминной кислоты (дитиоуретаны).

Замещенные карбамиды. Эти соединения широко используют в качестве пестицидов. Из них наибольшее значение имеют *N*-арил-*N'*,*N'*-диалкилкарбамиды, обладающие высокой гербицидной активностью. Общим методом их получения является взаимодействие арилизоцианата с диалкиламинами, например реакция фенилизоцианата с диметиламином при синтезе препарата «фенурон»:

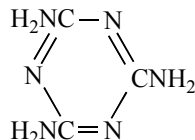


Еще более активен 3,4-дихлорфенильный аналог фенурана, получивший название диурон.

Синтез меламина. Меламин, являющийся амидом циануровой кислоты, представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (температура плавления 354 °C).



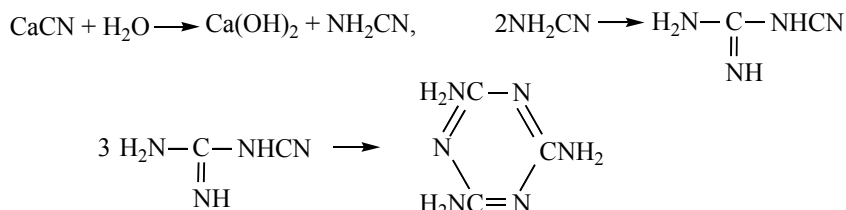
циануровая
кислота



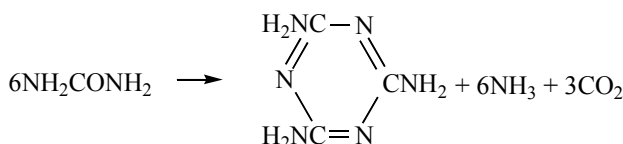
меламин

Он умеренно растворим в воде, низших спиртах, жидком аммиаке. Наибольшее значение меламин имеет как один из компонентов при синтезе меламинаформальдегидных полимеров, отличающихся высокими термостойкостью и механической прочностью и имеющих большую ценность для производства пластических масс.

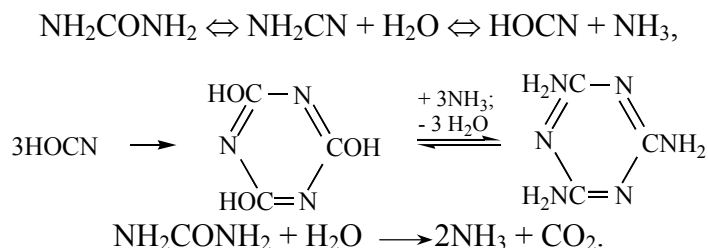
Долгое время существовал единственный метод промышленного синтеза меламина – на основе цианамид кальция CaCN. Свободный цианамид NH₂CN, тримером которого является меламин, мало стабилен. Поэтому меламин получают через стадию дицианодиамида, образующегося при кипячении цианамид кальция с водой при pH = 9:



Высокие энергоемкость и капиталовложения производств карбида и цианамид кальция заставили искать другие пути синтеза меламина. В важнейшем из них исходят из карбамида. Реакция описывается следующим суммарным уравнением:



Механизм реакции весьма сложен и включает стадии дегидратации карбамида в цианамид и гидролиза цианамид в циановую кислоту под действием выделяющейся воды. Далее циановая кислота тримеризуется в циануровую, которая в результате амидирования аммиаком дает меламин. Выделившаяся вода при высокой температуре реакции разлагает карбамид (или промежуточные продукты) с образованием аммиака и диоксида углерода, чем и объясняется их наличие в приведенном выше уравнении реакции:



При возврате аммиака и диоксида углерода на синтез карбамида реализуется замкнутый цикл получения меламина. Добавка аммиака к исходному карбамиду препятствует побочному образованию высших продуктов конденсации и улучшает выход меламина. Поэтому смесь, поступающая на реакцию, содержит до 0,75 моль NH₃ на 1 моль CO(NH₂)₂.

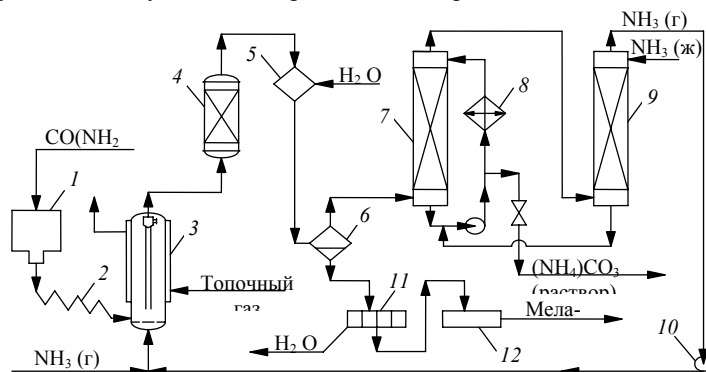


Рис. 39. Технологическая схема производства меламина из карбамида:

1 – бункер; 2 – транспортер; 3, 4 – реакторы; 5 – смеситель; 6 – сепаратор; 7 – скруббер; 8 – холодильник; 9 – осушительная колонна; 10 – газодувка; 11 – центрифуга; 12 – сушилка

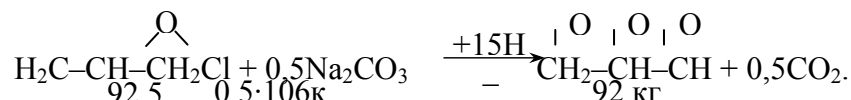
Данный процесс осуществлен в двух вариантах. По первому его проводят периодически при 400 – 500 °С и 8 – 10 МПа. Более совершенным является непрерывный способ, который включает две стадии (образование циановой кислоты и образование меламина) и протекает при давлении, близком к атмосферному. Первая стадия требует гетерогенного катализатора кислотного типа и является сильно эндотермической. Для поддержания необходимой температуры (320 – 330 °С) применяют реакторы, обогреваемые топочными газами. Вторая стадия, наоборот, экзотермична и осуществляется в адиабатическом реакторе, причем за счет тепла реакции газопаровая смесь разогревается до 460 °С.

Технологическая схема производства меламина из карбамида непрерывным методом приведена на рис. 39.

Задачи и упражнения

1. Производительность установки по товарному (99 %-ному) глицерину, получаемому хлорным методом через эпихлоргидрин, составляет 19,5 т/сут. В первый (по ходу сырья) реактор поступают 13 %-ный раствор карбоната натрия (плотность 1135 кг/м³) и 98 %-ный эпихлоргидрин (плотность 1180 кг/м³). Мольное соотношение эпихлоргидрина и карбоната натрия равно 1,54 : 1. Определить вместимость реактора, если в результате реакции, продолжающейся 1 ч, в глицерин превращается 70 % эпихлоргидрина. Коэффициент заполнения реактора принять равным 0,85.

Решение. Уравнение реакции:



Производительность установки по 100 %-ному глицерину

$$\frac{19,5 \cdot 1000 \cdot 99}{24 \cdot 100} = 804 \text{ кг/ч}.$$

Расход эпихлоргидрина с учетом 70 %-ного выхода

$$\frac{804}{92} \cdot \frac{100}{70} = 12,48 \text{ кмоль/ч}.$$

Расход 13 %-ного карбоната натрия

$$\frac{12,48 \cdot 1 \cdot 100 \cdot 106}{1,54 \cdot 13} = 6608 \text{ кг/ч}.$$

Объемный расход поступающего сырья

$$V_{\text{сырья}} = \frac{12,48 \cdot 92,5 \cdot 100}{1180 \cdot 98} + \frac{6608}{1135} = 6,8 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

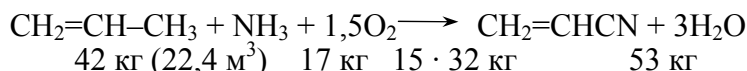
Вместимость реактора

$$V_p = \frac{V_{\text{сырья}} \tau}{\phi} = \frac{6,8 \cdot 1}{0,85} = 8 \text{ м}^3.$$

2. Акрилонитрил получают окислительным аммонолизом пропилена в псевдоожиженном слое катализатора. В реактор, производительность которого по целевому продукту равна 5600 кг/ч, поступает газовая смесь, объемная доля пропилена в которой 8 %. При 450 °С степень конверсии пропилена равна 60 %, а селективность по акрилонитрилу составляет 75 %. Определить объем катализатора в реакторе, приняв для расчета константы скорости такую формулу

$$k = 2,8 \cdot 10^5 e^{-80000/RT}.$$

Решение. Уравнение реакции:



Расход пропилена на проведение процесса

теоретический: $5600 \frac{22,4}{53} = 2367 \text{ м}^3/\text{ч};$

фактический: $2367 \frac{100}{60} \cdot \frac{100}{75} = 5260 \text{ м}^3/\text{ч}.$

Объемный расход газовой смеси на входе в реактор:

$$\frac{5260}{3600} \cdot \frac{100}{8} = 18,3 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Определение константы скорости:

$$k = 2,8 \cdot 10^5 \cdot 2,72^{-80000/8,314 \cdot (450+273)} =$$

$$= 2,8 \cdot 10^5 \cdot 2,72^{-13,3} = 2,8 \cdot 10^5 \cdot 0,2 \cdot 10^{-5} = 0,56 \text{ с}^{-1},$$

где $R = 8,314 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}$, а $e = 2,72$.

При соотношении исходных веществ $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{NH}_3 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$, равном $1 : 0,7 : 1,7 : 3$, реакция окислительного аммонолиза имеет первый порядок по пропилену, а по кислороду и аммиаку – нулевой.

Формула для расчета времени пребывания веществ в реакционной зоне:

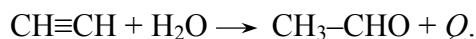
$$\tau = \frac{2,303}{k} \lg \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{0,56} \lg \frac{1}{1-0,6} = 1,65 \text{ с}.$$

Объем катализатора в реакторе:

$$18,3 \cdot 1,65 = 30 \text{ м}^3.$$

3. Производительность реактора газофазной гидратации ацетилена равна 35 000 кг ацетальдегида в час. Определить тепловой эффект реакции и массовый расход водного конденсата, подаваемого в межтрубное пространство реактора для снятия выделяющегося тепла за счет испарения воды. Теплота парообразования воды равна 2262 кДж/кг. Теплота образования реагентов и продуктов реакции для ацетилена –226,75 кДж/моль, для воды 241,84 кДж/моль, для ацетальдегида 166,0 кДж/моль.

Решение. Уравнение реакции:



Тепловой эффект реакции:

$$-\Delta H = 166 - (-226,75 + 241,84) = 150,9 \text{ кДж/моль}.$$

Количество выделяющейся теплоты в расчете на секундную производительность реактора (тепловой поток):

$$Q = \frac{150,9 \cdot 35000 \cdot 1000}{44 \cdot 3600} = 33300 \text{ кВт}.$$

Массовый расход водного конденсата:

$$33300 : 2262 = 14,7 \text{ кг/с} \quad \text{или} \quad 14,7 \cdot 3600 = 52920 \text{ кг/ч}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Термическое дегидрохлорирование 1,2-дихлорэтана протекает по радикально-цепному механизму с образованием винилхлорида. Рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор поступает в час 75,5 т 1,2-дихлорэтана, содержание растворенного хлора в котором 0,05 % (моль). Степень конверсии дихлорэтана 0,422.

2. Скорость подачи 1,2-дихлорэтана в реакторе термического дегидрохлорирования 6 л/мин. Высота и диаметр реактора 23,9 м и 1,5 м. Определить расход 1,2-дихлорэтана, плотность 1,258 г/мл, производительность реактора по винилхлориду, если степень конверсии дихлорэтана составляет 0,484.

3. Дегидрохлорирование дихлорэтана щелочью проводят в вертикальном цилиндрическом реакторе периодического действия. В реактор загружают метиловый спирт и 42 %-ную щелочь, затем постепенно приливают дихлорэтан. Количество вводимого едкого натра на 15 % превышает стехиометрическое метанол подают в количестве 500 л на 1 т 100 %-ного едкого натра. Определить расход твердой щелочи, спирта (кг, считая на 100 %) и дихлорэтана на 1 т хлористого винила.

4. Щелочное дегидрохлорирование 1,1,2-трихлорэтана проводят при температуре 100 °С в стальном реакторе. В реактор загружают технический трихлорэтан (86,5 %) и известковое молоко с концентрацией 200 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которое содержит 20 г/л CaCO_3 . Известковое молоко подают в избытке – 50 % от стехиометрического количества (в пересчете на гидроксид кальция). В кубовой жидкости содержится 40 % трихлорэтана, 50 % дихлорэтана, 8 % полихлоридов и 2 % хлористого винила. Рассчитать материальный баланс получения 1500 кг 1,1-дихлорэтилена.

5. Рассчитать материальный баланс производства m кг глицерина щелочным гидролизом эпихлоргидрина с использованием в качестве гидролизующего агента карбонат натрия. Степень чистоты эпихлоргидрина ω_1 , %. Концентрация раствора карбоната натрия ω_2 , %. Степень конверсии карбоната натрия X , %. Побочные превращения не учитывать.

№ варианта	m	ω_1	ω_2	X
1	500	90	5	85
2	600	91	6	86
3	700	92	7	87
4	800	93	5	88
5	900	94	6	89
6	950	95	7	90

7	650	96	5	91
8	750	97	6	92
9	850	98	7	93
10	1000	90	8	94
11	840	90	8	94
12	500	90	5	90
13	600	91	6	91
14	700	92	5	92
15	800	93	6	93
16	900	94	7	94
17	950	95	5	94
18	650	96	6	85
19	750	92	7	86
20	850	90	5	87

6. В гидролизеры с целью получения глицерина поступают в час 650 кг кальцинированной соды (в виде водного раствора с содержанием карбоната натрия 135 г/л) и 98,5 %-ный эпихлоргидрин плотностью 1180 кг/м³. Определить количество утилизируемой поваренной соли, если объемное соотношение раствора карбоната натрия и эпихлоргидрина на входе равно 5 : 1, а селективность по глицерину в расчете на эпихлоргидрин составляет 95 %.

7. При получении глицерина из эпихлоргидрина и карбоната натрия производительность гидролизера первой ступени по глицерину составляет 1100 кг/ч. Эпихлоргидрин и карбонат натрия поступают в массовом соотношении 1,6 : 1, причем массовая доля карбоната натрия в растворе равна 13 %, а селективность глицерина по эпихлоргидрину составляет 70 %. Определить массовый расход водяного пара (теплота парообразования 2249 кДж/кг) для нагревания воды в гидролизере на 15 К и ее испарения, если теплота испарения воды 2321 кДж/кг, а ее удельная теплоемкость 4,19 кДж/(кг · К). Принять, что вся вода, поступающая с раствором карбоната натрия, испаряется.

8. В гидролизер первой ступени емкостью 8 м³ в час для получения глицерина поступают 784 кг карбоната натрия (в виде водного раствора с содержанием карбоната натрия 141 г/л) и 98 %-ный эпихлоргидрин плотностью 1180 кг/м³. Определить суточную производительность гидролизера по глицерину, если селективность по эпихлоргидрину равна 68,8 %, время реакции 1 ч, а коэффициент заполнения реактора 0,82.

9. Рассчитать материальный баланс производства 1 т фенола щелочным гидролизом хлорбензола, если мольное соотношение исходных продуктов NaOH : C₆H₅Cl = 2,25 : 1. Степень конверсии двуокиси углерода на стадии выделения фенола 65 %. Расходный коэффициент хлорбензола 1,19 т. Равновесное количество побочного продукта (дифенилового эфира) составляет 10 % от количества исходного хлорбензола.

10. Этиловый спирт получают прямой гидратацией 1 т этилена под давление 80 атм. и 250 °С на катализаторе. Составить материальный баланс процесса, если выход спирта 15,4 % от количества этилена, мольное соотношение водяного пара и этилена 0,6 : 1. Из общего количества прореагировавшего этилена на образование этилового спирта расходуется 95 %, диэтилового эфира 3,5 %, уксусного ангидрида 1,5 %.

11. Прямую гидратацию пропилена в изопропанол осуществляют в четырехполочном реакторе с внутренним диаметром 1600 мм. На каждой полке расположен сульфокатионитный катализатор слоем высотой 1,8 м. Вода и пропилен поступают на гидратацию в мольном соотношении 14,5 : 1, причем вода расходуется только на образование изопропанола. Определить массовую долю изопропанола в воде на выходе из реактора, если производительность 1 м³ катализатора равна 100 кг изопропанола в час, степень конверсии пропилена 75 %, а селективность по изопропанолу 96,4 %.

12. Определить производительность реактора производства изопропилового спирта с жидким катализатором (27 %-ный раствор серной кислоты), если степень конверсии 1100 кг пропилена за один проход составляет 10 %. Получаемый водный конденсат содержит 20 % изопропилового спирта.

13. Этанол получают прямой гидратацией этиленала на установке суточной производительностью 260 т технического этанола, массовая доля C₂H₅ОН в котором равна 92,4 %. Определить число реакторов-гидрататоров (объем катализатора в каждом 10 м³) для обеспечения этой производительности, если степень конверсии этилена за один проход через катализатор равна 4,3 %, селективность по этанолу 95 %, а объемная скорость подачи этилена составляет 2000 ч⁻¹.

14. Гидратацию пропилена проводят на твердом катализаторе. Определить количество образовавшегося спирта (в пересчете на 100 %) на 1 м³ катализатора, если при пропускании 10 моль воды и 1 моль пропилена при 240 °С и 200 атм. над катализатором получают 15 %-ный раствор изопропилового спирта.

15. Рассчитать материальный баланс реактора-эфиризатора для получения *m* кг триацетата глицерина, если образующаяся смесь ацетатов глицерина содержит: *v*₁, %, триацетата, *v*₂, %, диацетата и *v*₃, %, ацетата. Степень конверсии глицерина *X*_{сп}, %. Степень конверсии уксусной кислоты *X*_{ук}, %.

№ варианта	<i>m</i> , кг	<i>v</i> ₁ , %	<i>v</i> ₂ , %	<i>v</i> ₃ , %	<i>X</i> _{сп} , %	<i>X</i> _{ук} , %
1	800	80	15	5	85	90
2	500	90	8	2	80	92
3	900	90	6	4	85	88

4	700	85	10	5	80	95
5	900	88	10	2	85	90
6	600	92	5	3	80	90
7	700	88	8	4	90	85
8	800	90	7	3	85	92
9	900	85	12	3	80	90
10	600	90	7	3	85	92
11	800	88	8	4	85	90
12	500	90	7	3	80	92
13	900	85	12	3	85	88
14	700	90	7	3	80	95
15	900	80	15	5	85	90
16	600	90	8	2	80	90
17	700	90	6	4	90	85
18	800	85	10	5	85	92
19	900	88	10	2	80	90
20	600	92	5	3	85	92

16. Объемный расход этилена в реакторе прямой гидратации равен 30 000 м³/ч, а степень конверсии этилена за один проход составляет 4,3 %. Определить тепловой эффект и количество выделяющейся теплоты, если теплота образования равна: для этилена 52,3 кДж/моль, для воды 241,84 кДж/моль, для этанола 235,3 кДж/моль.

17. Изопропанол получают прямой гидратацией пропилена в реакторе полочного типа, заполненном сульфокатионитным катализатором. Из реактора непрерывно выходит в час 8500 кг воды, массовая доля изопропанола в которой составляет 15 %. Процесс проводят при мольном соотношении воды и пропилену 15 : 1, а выделяющуюся теплоту (51,5 кДж/моль) отводят за счет подачи воды между слоями катализатора. Определить долю воды для отвода теплоты (в процентах от ее общего расхода), если степень конверсии пропилену равна 76 %, а селективность процесса по изопропанолу 94 %. Вода нагревается на 50 К при ее удельной теплоемкости 4,187 кДж/(кг · К).

18. В реакторе газовой гидратации ацетилена поступает в час 36 000 кг пароацетиленовой смеси с массовым соотношением пар : ацетилен = 6 : 1. На каждой из 10 полок реактора неравномерно размещен катализатор, производительность 1 м³ которого составляет 195 кг ацетальдегида в час при селективности 87,5 %. Определите объем катализатора на последней полке, где степень конверсии ацетилена равна 9 %, допустив, что в случае равномерного распределения катализатора на полках средняя степень конверсии ацетилена составила бы 6,7 %.

19. Составить материальный баланс производства 1 т аллилацетата, если степень конверсии пропилену составляет 10 %, уксусной кислоты 13 %, селективность образования аллилацетата по пропилену 94 %, по уксусной кислоте 99 %. Побочными реакциями пренебречь.

21. Составить материальный баланс получения 1 т синильной кислоты по способу Андрусова из аммиака, воздуха и метана.

Состав реакционной смеси (в мас. %):

- метан – 13 %;
- аммиак – 12 %;
- воздух – 75 %.

Состав воздуха (в мас. %):

- азот – 75,51 %;
- кислород – 23,15 %;
- водяной пар – 0,27 %;
- инертные газы – 1,01 %;
- углекислый газ – 0,06 %.

Состав газов после контактирования (в мол. %):

синильная кислота	– 5,9;	водород	– 7,1;
аммиак	– 1,6;	кислород	– 0,5;
двуокись углерода	– 0,2;	азот	– 56,5;
окись углерода	– 4,4;	водяной пар	– 23,1.
метан	– 0,5;		

Массовая доля аммиака в техническом аммиаке – 98 %.

Массовая доля метана в техническом метане – 97 %.

Степень превращения аммиака, поступающего в контактный аппарат, в синильную кислоту 67 %; 18 % аммиака диссоциирует на азот и водород и частично сгорает в кислороде; 15 % аммиака не подвергается превращению.

Синильную кислоту получают с чистотой 99 %.

Вода, вступающая в побочные реакции, выделяется при протекании основного процесса синтеза, а также вносится с реагирующими газами. Сгорание метана в потоке кислорода неполное.

22. Определить массу карбамида и объем аммиака, необходимые для синтеза *m* кг меламина. Смесь исходных реагентов содержит *n* моль аммиака на 1 моль карбамида. *X*, %, воды, образующейся при дегидратации карбамида, разлагают карбамид до NH₃ и CO₂.

№ варианта	m , кг	n , моль	X , %
1	100	0,4	3
2	1000	0,6	5
3	300	0,5	2
4	400	0,6	3
5	500	0,7	1
6	100	0,75	2
7	200	0,65	3
8	400	0,57	2
9	200	0,5	3
10	100	0,6	4
11	100	0,75	2
12	1000	0,65	3
13	300	0,57	3
14	400	0,5	5
15	500	0,6	2
16	100	0,4	3
17	200	0,6	1
18	400	0,5	2
19	200	0,6	3
20	100	0,7	2

23. Акрилонитрил получают окислительным аммонолизом пропилена. Определить степень конверсии пропилена и выход продуктов, если на 1 кг пропилена получают 0,73 кг акрилонитрила, 0,09 кг ацетонитрила и 0,08 кг синильной кислоты.

24. В реакторе окислительного аммонолиза пропилена объем псевдоожиженного слоя катализатора равен 25 м^3 . Производительность 1 м^3 катализатора равна 50 кг акрилонитрила в час. Степень конверсии пропилена 85 %, селективность по акрилонитрилу 80 %, объемное соотношение пропилена и аммиака 1 : 0,9. Определить массовые расходы пропилена и аммиака.

25. Производительность установки окислительного аммонолиза пропилена равна 1200 кг акрилонитрила в час. Мольное соотношение пропилена, аммиака, кислорода и воды равно 1 : 0,9 : 2 : 3. Степень конверсии пропилена 90 %, селективность по акрилонитрилу 82 %. Определить объем катализатора в реакторе, если объемная скорость подачи газовой смеси равна 550 ч^{-1} .

26. В реактор с псевдоожиженным слоем катализатора, производительность 1 м^3 которого равна 50 кг акрилонитрила в час, поступает $11\,000 \text{ м}^3$ парогазовой смеси с объемной долей пропилена 12 %. Степень конверсии пропилена 88 %, селективность по акрилонитрилу 85 %. Определить время пребывания смеси в реакционной зоне.