

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА им. А.В.ТОПЧИЕВА

Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский

ОСНОВЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ МОНОМЕРОВ

*Настоящая монография одобрена
Советом федеральной целевой программы
«Государственная поддержка интеграции
высшего образования и фундаментальной
науки» и рекомендована в качестве учебного пособия
для студентов старших курсов и аспирантов
химических факультетов университетов и технических вузов,
специализирующихся в области химии и технологии
высокомолекулярных соединений,
органической химии и смежных специальностей.*

МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МАИК «НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА»
2002

УДК 547 + 678
ББК 24.2 + 24.7
П 37

Рецензенты:

доктор химических наук, член-корреспондент РАН *С.Н. Хаджиев*
 доктор химических наук, профессор *Э.А. Караханов*
 доктор химических наук, профессор *В.Ф. Швец*

Платэ Н.А.

Основы химии и технологии мономеров: Учеб. Пособие / Н.А. Платэ, Е.В.Сливинский. – М.: Наука: МАИК “Наука/Интерпериодика”, 2002. -696 с.: ил.

ISBN 5-02-006396-7

В книге рассмотрены различные препаративные и промышленные методы синтеза мономеров, применяемых для получения полимеров по реакциям полимеризации и поликонденсации. Описаны теоретические и технологические особенности этих методов. Приведены основные свойства синтезированных мономеров. Большое внимание уделено технологическим процессам производства базового сырья для мономеров (переработка нефти и угля, природного и попутного газов).

Книга может быть рекомендована в качестве учебного пособия для студентов старших курсов химических факультетов университетов и технологических вузов, специализирующихся в области химии и технологии высокомолекулярных соединений, органической химии и смежных специальностей. Она будет полезна аспирантам и преподавателям вузов, научным и инженерно-техническим работникам, занимающимся органическим синтезом, а также специалистам различных областей производства и переработки полимеров (пластических масс, химических волокон, пленок, каучуков, лаков, покрытий и др.).

Plate N.A.

Fundamentals of Chemistry and Technology of Monomers: Manual. N.A. Plate, E.V. Slivinskii.- М.: Nauka: MAIK “Nauka/Interperiodika”, 2002. – 696 p.: il.

ISBN 5-02-006396-7

The book covers various preparative and commercial methods of obtaining monomers dedicated for the synthesis of polymers by polymerization and polycondensation reactions. The theoretical and technological features of these methods are discussed. The basic properties of the synthesized monomers are considered. A great attention is paid to technological processes suitable for the production of monomer raw materials (petroleum refining, as well as coal and natural and associate gases processing).

The book is intended for senior students of the chemical faculties of universities and technological institutes specializing in the chemistry and technology of polymers, organic chemistry, and related fields. This book presents a valuable resource for post- graduate students, teachers, academic and industrial researchers, as well as engineers engaged in organic synthesis and various fields related to the manufacture and processing of polymers (plastics, chemical fibers, films, rubbers, lacquers, coatings, etc.).

ISBN 5-02-006396-7

Н.А.Платэ, Е.В. Сливинский, 2002

Оглавление

Предисловие	19
Введение	22

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА БАЗОВОГО СЫРЬЯ ДЛЯ СИНТЕЗА МОНОМЕРОВ

Глава 1. Процессы переработки нефти	26
1.1. Термодеструктивные процессы	27
1.1.1. Атмосферно-вакуумная перегонка нефти	27
1.1.2. Висбрекинг	28
1.1.3. Термический крекинг	28
1.1.4. Термоконтактный крекинг	30
1.1.5. Пиролиз нефтяного сырья	30
Химизм основного процесса пиролиза	30
Общие сведения о технологии процесса	32
Другие методы пиролиза	34
1.1.6. Коксование	34
1.2. Каталитические процессы	35
1.2.1. Каталитический крекинг	35
Сырье и целевые продукты	39
Катализаторы процесса крекинга	39
1.2.2. Каталитический риформинг	41
Сырье и целевые продукты	43
Превращения шестичленных циклоалканов	43
Превращения пятичленных циклоалканов	44
Превращения алканов	46
Превращения ароматических углеводородов	47
1.2.3. Гидрокрекинг	49
1.2.4. Сырье и целевые продукты	49
Общие сведения о технологии процесса	50
1.2.4. Алкилирование	54
1.2.5. Изомеризация алканов	56
1.3. Структура современного нефтеперерабатывающего завода	56

Глава 2. Процессы переработки угля и газа	60
2.1. Газификация угля	60
2.1.1. Автотермические процессы	63
2.1.2. Газификация в «кипящем» слое. Получение оксида углерода	66
2.1.3. Гидрогенизация угля	68
2.2. Переработка природных и попутных газов и газового конденсата	71
2.2.1. Переработка природных газов	71
2.2.2. Переработка газового конденсата.....	73
2.3. Химические основы производства водорода	74
2.3.1. Каталитическая конверсия водорода с водяным паром	74
2.3.2. Каталитическая конверсия оксида углерода	77
2.3.3. Общие сведения о технологии получения водорода	78

ЧАСТЬ ВТОРАЯ
МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ,
ПОЛУЧАЕМЫХ ПО РЕАКЦИЯМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Глава 3. Олефиновые мономеры	81
3.1. Низшие олефины	82
3.1.1. Сырье для производства низших олефинов	83
3.1.2. Получение этилена	86
Высокотемпературное дегидрирование этана	87
Синтез этилена из метана	87
Синтез этилена из метанола	88
Дегидратация этанола	89
3.1.3. Получение пропилена	90
Выделение пропилена из нефтезаводских газов и крекинг-газов.....	90
Выделение пропилена из продуктов синтеза Фишера-Тропша (процесс фирмы «Сасол»)	90
термическое дегидрирование пропана.....	91
Каталитическое дегидрирование пропана и других низших алканов (процесс «Олефлекс»).....	92
3.1.4. Получение бутена-1	95
Выделение бутена-1 из углеводородных фракций C ₄	95
Каталитическая димеризация этилена	96
3.1.5. Получение изобутилена	97
Выделение изобутилена из углеводородных фракций C ₄	97

Дегидрирование изобутана	98
Изомеризация бутена-1	99
Синтез изобутилена из ацетона	99
3.2. Высшие олефины	99
3.2.1. Получение высших олефинов димеризацией и содимеризацией олефинов.....	99
Катионная димеризация олефинов.....	100
Анионная димеризация олефинов.....	101
Димеризация в присутствии металлоорг. катализаторов.....	102
Координационно-каталитическая димеризация и содимеризация олефинов.....	103
Димеризация <i>n</i> -бутенов	105
Содимеризация пропилена и <i>n</i> -бутенов.....	105
3.2.2. Диспропорционирование олефинов	108
3.2.3. Димеризация и диспропорционирование олефинов в одном технологическом процессе.....	110
Синтез изопентенов из этилена	110
Синтез изопентенов из пропилена	111
Синтез изопентенов и высших олефинов из этилена, пропилена и их смесей	112
3.2.4. Получение высших олефинов из синтез-газа	113
3.2.5. Получение циклоолефинов	113
Синтез циклопентена	115
Синтез циклогексена	116
Синтез норборнена	117
Глава 4. Диеновые мономеры	118
4.1. Бутадиен-1,3	122
4.1.1. Способ С.В. Лебедева	123
4.1.2. Способ И.И. Остромысленского	123
4.1.3. Получение бутадиена из ацетиленов	124
Синтез бутадиена через альдоль (альдольный метод).....	124
Синтез бутадиена через бутиндиол	126
Синтез бутадиена через димеризацию ацетиленов	127
Пиролиз углеводородного сырья	127
4.1.4. Промышленные способы получения бутадиена из бутана или бутена-1	127
Дегидрирование углеводородов C ₄ -C ₅ в олефины	129
Окислительное дегидрирование бутана и бутенов	129
Одностадийное дегидрирование бутана в бутадиен	131
Выделение бутадиена	133
4.2. Изопрен	135

4.2.1. Двухстадийное получение изопрена из изобутилена.....	136
Механизм реакции	137
Превращение гликолей-1,3 в диоксаны	139
Образование изопентеновых спиртов	139
Превращение 4,4-диметилдиоксана-1,3 в изопрен	140
4.2.2. Получение изопрена из изобутилена и формальдегида через 3-метилбутандиол-1,3	143
4.2.3. Получение изопрена из изобутилена и метилаля	145
4.2.4. Получение изопрена дегидрированием углеводородов C ₅	146
Двухстадийное дегидрирование изопентана в изопрен	146
Одностадийное дегидрирование изопентана в изопрен	149
Двухстадийное окислительное дегидрирование изопентана в изопрен	150
4.2.5. Получение изопрена из пропилена	153
Димеризация пропилена	153
Изомеризация 2-метилпентена-1 в 2-метилпентен-2	155
Крекинг 2-метилпентена-2	156
Синтез изопрена из этилена и пропилена	159
4.2.6. Получение изопрена из ацетилен и ацетона	159
4.2.7. Получение изопрена жидкофазным окислением углеводородов	162
4.2.8. Получение изопрена из бутенов-2 и синтез-газа	163
4.3. Диеновые мономеры для получения этилен-пропилен-диеновых каучуков.....	165
4.3.1. Получение несопряженных диенов	166
Синтез дициклопентадиена	166
Синтез гексадиена-1,4	167
Синтез циклооктадиена-1,5	167
4.3.2. Получение производных норборнена	168
Синтез этилиденнорборнена	168
Синтез метиленнорборнена	169
Синтез пропенилнорборнена	169
Синтез 5'-(бутен-2-ил-4)-норборнена-2'	170
Синтез циклопентаденил-5-эндо-норборнен-2'-ил-5'-метана....	170
Глава 5. Галогенсодержащие мономеры	171
5.1. Хлорсодержащие мономеры	171
5.1.1. Теоретические основы процессов хлорирования углеводородов	171
5.1.2. Окислительное хлорирование	173
5.1.3. Гидрохлорирование	176

5.1.4. Дегидрохлорирование	176
5.1.5. Производство хлорорганических продуктов	177
Газофазное хлорирование углеводородов и хлорпроизводных	177
Жидкофазное хлорирование углеводородов	178
Газофазное расщепление хлорпроизводных	179
5.1.6. Получение винилхлорида	180
Сбалансированный метод синтеза винилхлорида на основе этилена.....	181
Одностадийный процесс синтеза винилхлорида из этилена (процесс фирмы «Стаффер»).....	185
Двухстадийный процесс синтеза винилхлорида из этилена ...	186
Синтез винилхлорида из этана	187
Гидрохлорирование ацетиленов	189
5.1.7. Получение винилиденхлорида	191
5.1.8. Получение хлоропрена	193
Препаративные способы синтеза хлоропрена	193
Промышленные способы синтеза хлоропрена	194
5.1.9. Получение эпихлоргидрина	197
5.2. Фторсодержащие мономеры	199
5.2.1. Теоретические основы процессов фторирования	199
5.2.2. Механизм реакций фторирования	200
5.2.3. Способы фторирования алканов	201
Металлфторидный процесс	202
Криогенное фторирование	202
Электрохимическое фторирование	203
5.2.4. Фторирующие агенты	204
Молекулярный фтор	204
Гипофторит	204
Фторид водорода	205
5.2.5. Получение винилфторида	206
5.2.6. Получение винилиденфторида	207
5.2.7. Получение перфторпроизводных углеводородов	207
Синтез тетрафторэтилена	207
Синтез гексафторбутадиена	208
Синтез перфторалленов	208
5.2.8. Получение других фторпроизводных углеводородов	209
Синтез трифторхлорэтилена	209
Синтез <i>симм</i> -дихлордифторэтилена	209
Синтез 3,3,3-трифторпропилена	209
5.2.9. Получение хладонов (фреонов)	210

Глава 6. Виниловые мономеры с ароматическими и гетероциклическими заместителями	212
--	------------

6.1. Стирол и его производные	212
6.1.1. Получение стирола	213
Препаративные методы синтеза стирола	213
Промышленные методы синтеза стирола	214
6.1.2. Получение α -метилстирола	218
6.2. Винилпиридины	219
6.2.1. Общая характеристика основных способов получения винилпиридинов	220
6.2.2. Промышленные методы получения винилпиридинов	220
Синтез 5-винил-2-метилпиридина	221
Синтез 2- и 4-винилпиридинов и 2-винил-5-этилпиридина ...	222
6.3. N-Винилпирролидон	223
6.3.1. Прямое винилирование α -пирролидона ацетиленом	224
6.3.2. Косвенное винилирование α -пирролидона	226
6.4. N-Винилкарбазол	228
6.4.1. Получение N-винилкарбазола по реакции винилирования ацетиленом.....	229
6.4.2. Получение N-винилкарбазола по реакции винилового обмена	230
6.4.3. Получение N-винилкарбазолов многостадийными методами..	231
Разложение N-(2-гидроксиэтил)карбазола	231
Разложение 1-замещенных N-этилкарбазолов.....	233
6.5. Другие виниловые мономеры	234
6.5.1. Получение этилиденнорборнена	234
6.5.2. Получение винилтолуола	235
6.5.3. Получение винилкетонов	236
Синтез винилметилкетона	236
Синтез изопронилметилкетона	238
Синтез винилфенилкетона.....	239
Синтез винилкарбоната	239
Глава 7. Акриловые мономеры	241
7.1. Акрилонитрил	242
7.1.1. Получение акрилонитрила через этиленоксид и этиленциангидрид.....	243
7.1.2. Окислительный аммонолиз пропилена	246
7.1.3. Получение акрилонитрила из ацетилена и синильной кислоты	249
7.1.4. Получение акрилонитрила через ацетальдегид и гидроксинитрил	251
7.1.5. Получение акрилонитрила из пропилена и оксида азота.....	252
7.1.6. Прямое взаимодействие этилена, синильной кислоты и	

кислорода.....	252
7.1.7.Окислительный аммонолиз пропана.....	252
7.2. Акриламид	252
7.2.1. Препаративные методы получения акриламида	253
7.2.2. Промышленные методы получения акриламида	253
Акриловая кислота	255
7.3.1. Гидролиз акрилонитрила	255
7.3.2. Гидрокарбоксилирование ацетилену	257
7.3.3. Парофазное окисление пропилена	257
7.3.4. Гидролиз этиленциангидрина	260
7.3.5. Гидролиз β -пропиолактона	260
7.3.6.Окислительное карбонилирование этилена	261
7.4. Метакриловая кислота	261
7.4.1. Газофазное окисление изобутилена	262
7.4.2. Окисление метакролеина	262
7.4.3. Газофазное окисление метакролеина	263
7.5. Акрилаты	263
7.5.1. Получение акрилатов этерификацией акриловой и метакриловой кислот.....	263
Этерификация спиртами в присутствии серной кислоты.....	260
Этерификация спиртами в присутствии ионообменных смол	264
Этерификация олефинами	265
7.5.2.Получение акрилатов переэтерификацией	265
Переэтерификация в присутствии кислотных катализаторов...	265
Переэтерификация в присутствии ионообменных смол.....	266
Переэтерификация в присутствии других катализаторов	266
7.5.3.Получение акрилатов из этиленциангидрина	266
7.5.4.Получение акрилатов из ацетилену по реакции Реппе	267
Процесс фирмы БАСФ	267
Процесс фирмы «Ром и Хаас»	267
7.5.5. Получение акрилатов из кетена и формальдегида	268
7.5.6. Получение акрилатов из акрилонитрила	268
7.6. Метакрилаты	269
7.6.1. Получение метилметакрилата из ацетона и циангидрина	269
Синтез циангидрина (синильная кислота)	269
Конденсация ацетона и циангидрина	270
Синтез сульфата метакриламида	270
Гидролиз или этерификация сульфата метакриламида	271
Промышленная реализация процесса	272
7.6.2. Получение метилметакрилата из <i>трет</i> -бутилового спирта	273

Окисление <i>трет</i> -бутилового спирта в метакролеин	273
Окисление метакролеина в метакролеиновую кислоту	273
Этерификация метакриловой кислоты до метилметакрилата	274
7.6.3. Получение метилметакрилата из изобутилена	274
7.6.4. Новые методы получения метилметакрилата	277
Синтез метилметакрилата через изобутиральдегид	277
Карбометоксилирование пропилена	278
Карбометоксилирование метилацетилена	279
Карбометоксикарбонилирование аллена и метилацетилен-алленовой фракции	280
7.6.5. Получение других алкилметакрилатов	281
Синтез метакриламида	281
Синтез гидроксиэтилметакрилата	281
7.7 Олигоэфиракрилаты	282
Глава 8. Спирты и виниловые эфиры	283
8.1. Поливиниловый и аллиловый спирты	284
8.2. Основы процессов винилирования	286
8.3. Простые виниловые эфиры	289
8.3.1. Получение простых виниловых эфиров винилированием спиртов.....	290
Винилирование спиртов при атмосферном давлении	290
Винилирование спиртов при повышенном давлении	292
8.3.2. Другие методы синтеза простых виниловых эфиров	293
8.4. Сложные виниловые эфиры. Винацетат.....	294
Синтез винацетата из ацетилена и уксусной кислоты	296
Синтез винацетата из ацетальдегида и уксусного ангидрида.....	298
Синтез винацетата из этилена и уксусной кислоты	300
Синтез винацетата из альтернативных источников сырья ..	304
8.5. Производные поливинилового спирта – поливинилацетали	311
Глава 9. Мономеры для простых полиэфиров	313
9.1. Формальдегид	316
9.1.1 Механизм и катализаторы окислительного дегидрирования метанола.....	316
Механизм окислительного дегидрирования метанола	316
Катализаторы окислительного дегидрирования метанола.....	321
Общие сведения о технологии окислительного дегидрирования метанола	322
9.1.2. Получение формальдегида	323

Синтез формальдегида на оксидных катализаторах	323
Окисление природных газов и низших алканов	324
9.2. Этиленоксид	327
9.2.1. Получение этиленоксида через этиленхлоргидрин	327
9.2.2. Прямое окисление этилена	329
9.3. Пропиленоксид	331
9.3.1. Получение пропиленоксида прямым окислением кислородом	333
Окисление пропана	333
Некаталитическое жидкофазное окисление пропилена	333
Каталитическое жидкофазное окисление пропилена	334
Жидкофазное окисление пропилена пероксисоединениями..	334
Эпоксидирование пропилена	336
9.3.2. Получение пропиленоксида окислением пропилена через пропиленхлоргидрин	337
9.4. Фениленоксид	338
9.5. Аллилглицидиловый эфир	339
9.6. Эпихлоргидрин	340
9.6.1. Получение эпихлоргидрина из глицерина	341
9.6.2. Получение эпихлоргидрина из аллилхлорида	342
9.7. Сульфоны	343

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПО РЕАКЦИЯМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Глава 10. Мономеры для сложных полиэфиров	346
10.1. Теревталевая кислота и диметилтерефталат.....	347
10.1.1. Процесс фирмы «Дюпон».....	349
10.1.2. Процесс фирмы «Виттен».....	350
10.1.3. Процесс фирмы «Амоко».....	351
Механизм окисления <i>n</i> -ксилола.....	351
Промежуточные и побочные продукты окисления <i>n</i> -ксилола до терефталевой кислоты.....	358
Технология получения терефталевой кислоты.....	360
10.1.4. Одностадийный процесс ВНИПИМ.....	361
10.1.5. Получение ароматических и гетероциклических карбоновых кислот путем термического превращения их щелочных солей	361
Превращения щелочных солей	362
Синтез терефталевой кислоты из толуола и <i>o</i> -ксилола.....	363
10.1.6. Процесс фирмы «Мицубиси».....	366

10.1.7. Получение терефталевой кислоты из угля.....	367
10.2. Малеиновый ангидрид.....	368
10.2.1. Получение малеинового ангидрида окислением бензола в газовой фазе	368
10.2.2. Получение малеинового ангидрида окислением бутана	370
10.2.3. Получение малеинового ангидрида окислением <i>n</i> -бутенов	371
10.2.4. Выделение малеинового ангидрида как побочного продукта в производстве фталевого ангидрида.....	372
10.3. Фталевый ангидрид	372
10.3.1. Парофазное окисление о-ксилола или нафталина.....	374
10.3.2. Жидкофазное окисление о-ксилола или нафталина	375
10.3.3. Процесс ВНИИОС.....	375
10.4. Фумаровая кислота.....	378
10.5. Дихлормалеиновая и дихлорфумаровая кислоты и их производные ..	379
10.5.1. Получение дихлормалеиновой кислоты и ее ангидрида.....	379
10.5.2. Получение дихлорфумаровой кислоты и ее ангидрида.....	380
10.6. Нафталин-2,6-дикарбоновая кислота.....	380
10.7. Тиофен-2,5-дикарбоновая кислота	381
10.8. Азелаиновая кислота	382
10.9. Диолы.....	383
10.9.1. Получение этиленгликоля.....	383
Гидратация этиленоксида	383
Другие методы получения этиленгликоля	384
10.9.2. Получение пропандиола-1,2	386
Гидратация пропиленоксида	386
Другие методы синтеза пропандиола-1,2.....	388
10.9.3. Получение бутандиола-1,4.....	389
Синтез бутандиола-1,4 из ацетилена и формальдегида.....	390
Синтез бутандиола-1,4 из пропилена.....	391
Синтез бутандиола-1,4 на основе возобновляемого сырья (процесс фирмы «Квакер Оатс»)	393
Синтез бутандиола-1,4 ацетоксилированием бутадиена (процесс фирмы «Мицубиси»)	393
Синтез бутандиола-1,4 через стадию хлорирования бутадиена (процесс фирмы «Тойо Сода»).....	394
Синтез бутандиола-1,4 через стадию гидроформилирования ал- лилового спирта (процесс фирмы «Кураре»).....	395
10.9.4. Получение 1,4-дигидроксиметилциклогексана	398
Глава 11. Мономеры для полиамидов.....	399
11.1. Мономеры для полиамидов, получаемых полимеризацией	400
11.1.1. Получение капролактама.....	401

Методы синтеза капролактама	401
Основные стадии синтеза капролактама	405
Синтез капролактама из толуола	422
Фотохимический синтез капролактама.....	426
11.1.2. Получение валеролактама	427
11.1.3. Получение 7-аминогептановой кислоты	427
11.1.4. Получение каприлолактама	429
11.1.5. Получение 9-аминононановой кислоты	429
11.1.6. Получение 11-аминоундекановой кислоты	429
11.1.7. Получение лауролактама	432
Тримеризация бутадиена.....	432
Процесс фирмы «Хемише Халс»	433
Процесс фирмы «Убе».....	433
11.1.8. Получение α -пирролидона	434
Аминирование γ -бутиролактона	435
Некаталитический синтез α -пирролидона	435
Восстановительное аминирование малеинового ангидрида ...	436
Другие методы синтеза α -пирролидона	437
11.2. Мономеры для полиамидов, получаемых поликонденсацией дикарбоновых кислот и диаминов	439
11.2.1 Получение адипиновой кислоты	440
Синтез адипиновой кислоты из циклогексана.....	441
Синтез адипиновой кислоты из тетрагидрофурана	442
Синтез адипиновой кислоты из фенола	442
Другие промышленные методы синтеза адипиновой кислоты	442
11.2.2. Получение адиподинитрила	443
Синтез адиподинитрила из адипиновой кислоты	443
Синтез адиподинитрила из бутадиена.....	444
Синтез адиподинитрила из акрилонитрила электрохимическим методом.....	445
Каталитическая димеризация акрилонитрила.....	446
11.2.3. Получение гексаметилендиамина.....	447
Синтез гексаметилендиамина из адипиновой кислоты.....	447
Синтез гексаметилендиамина через гександиол-1,6.....	449
Синтез гексаметилендиамина из бутадиена.....	449
Димеризация акрилонитрила.....	450
11.2.4. Получение других мономеров для синтеза полиамидов	450
11.2.5. Получение <i>m</i> -ксилилендиамина.....	457
Бромирование <i>m</i> -ксилола	457
Окислительный аммонолиз.....	458
11.3. Мономеры для других волокнообразующих полиамидов.....	458
11.3.1. Получение волокнообразующих полиамидов на основе	

пробковой кислоты и 1,4-диаминометилциклогексана.....	458
Синтез пробковой кислоты.....	459
Синтез 1,4-диаминометилциклогексана.....	459
11.3.2. Получение волокнообразующих полиамидов на основе декандикарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодициклогексил- метана.....	459
Синтез декандикарбоновой кислоты.....	460
Синтез 4,4'-диаминодициклогексилметана.....	460
11.4. Мономеры для полностью ароматических полиамидов	461
11.4.1. Получение хлорангидридов ароматических кислот	461
Синтез хлорангидридов из ксилолов	461
Тионильный метод	462
11.4.2. Получение мономеров для волокнообразующих полиамидов поликонденсацией 4,4'-диаминодифенилсульфона	463
11.4.3. Получение 2,5-бис(<i>n</i> -аминофенил)-1,3,4-оксадиазола	464
11.4.4. Получение 5,5'-бис(<i>m</i> -аминофенил)-2,2'-бис(1,3,4-оксодиазолила).....	465
11.4.5. Получение 4,4'-бис(<i>n</i> -аминофенил)-2,2-бифтазола.....	465
11.4.6. Получение бис(<i>m</i> -аминофенил)тиазоло(5,4- <i>d</i>)тиазола.....	466
11.4.7. Получение мономеров для полиамидов на основе пиперазина и двухосновных кислот.....	466
Синтез пиперазина.....	466
Синтез 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты.....	467
Глава 12. Мономеры для полиимидов.....	470
12.1. Пиромеллитовый диангидрид	472
12.1.1. Получение дуrolа.....	473
12.1.2. Получение пиромеллитового диангидрида.....	475
12.2. Диангидриды дифенилтетракарбоновых кислот.....	481
12.2.1. Получение диангидрида дифенил-2,2',3,3'-тетракарбоновой кислоты	481
12.2.2. Получение диангидрида дифенил-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты.....	482
12.2.3. Получение диангидрида дифенил-2,2',6,6'-тетракарбоновой кислоты.....	483
12.2.4. Получение диангидрида дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты	484
12.3. Диангидриды нафталинтетракарбоновых кислот	485
12.3.1. Получение диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракар- боновой кислоты	485
12.3.2. Получение диангидрида нафталин-2,3,6,7-тетракарбо-	

новой кислоты	486
12.4. Диангидриды бензофенон- и перилентетракарбоновых кислот	486
12.4.1. Получение диангидрида бензофенон-3,3',4,4'-тетра- карбоновой кислоты	486
12.4.2. Получение диангидрида перилен-3,4,9,10-тетра- карбоновой кислоты	487
12.5. Ароматические диамины.....	488
12.5.1. Получение <i>o</i> - и <i>m</i> -фенилендиаминов.....	488
12.5.2. Получение <i>n</i> -фенилендиамина.....	489
12.5.3. Получение бензидина.....	493
12.5.4. Получение 4,4'-диаминодифенилметана.....	493
12.5.5. Получение 4,4'-диаминодифенилоксида.....	493
12.6. Производные анилина.....	494
12.6.1. Получение анилинфталейна.....	494
12.6.2. Получение анилинфлуорена.....	495
12.6.3. Получение анилинантрона	495
Глава 13. Мономеры для полиуретанов.....	496
13.1. Диамины.....	500
13.1.1. Получение диаминов восстановлением динитрилов	500
13.1.2. Получение диаминов восстановлением ароматических динитросоединений	501
Восстановление динитросоединений металлами в кислой среде.....	502
Восстановление динитросоединений металлами в щелочной среде	503
Восстановление нитросоединений сульфидами	504
Каталитическое восстановление динитросоедине.....	504
13.2. Диизоцианаты и изоцианаты	505
13.2.1. Фосгенирование аминов	506
13.2.2. Перегруппировки Курциуса, Гофмана и Лоссена.....	506
13.2.3. Получение толуилендиизоцианатов.....	508
Восстановление динитротолуолов в толуилендиамин	509
Фосгенирование толуилендиамина.....	509
Синтез фосгена.....	509
Другие промышленные методы синтеза толуилендиизоцианатов.....	510
13.2.4. Получение 4,4'-дифенилметилендиизоцианата.....	511
Конденсация анилина и формальдегида	512
Синтез анилина	513
13.2.5. Получение других диизоцианатов.....	516
13.2.6. Получение изоцианатов с использованием	

кремний-органических соединений	519
Фосгенирование N-силиламинов.....	519
Термолиз N-силилуретанов.....	522
Термолиз O-силилуретанов.....	522
13.3. Полиолы и простые полиэфиры.....	524
13.3.1. Получение β -диолов	525
13.3.2. Получение глицерина	526
13.3.3. Получение арилалифатических диолов	528
13.3.4. Получение мономеров для полиэфирполиолов	528
Глава 14. Мономеры для поликарбонатов.....	531
14.1. Бисфенолы	535
14.1.1. Получение бисфенола А	537
Конденсация фенола с ацетоном	537
Конденсация фенола с ацетоном в присутствии ионообменных смол	544
Синтез бисфенола А из фенола и метилацетилен или аллена	546
Синтез бисфенола А из фенола и <i>n</i> -изопропенилфенола	548
Синтез бисфенола А из фенола и 2-хлорпропена-1.....	549
Методы очистки бисфенола А	550
14.1.2. Получение галогензамещенных бисфенолов	550
Синтез тетрахлорбисфенола А	551
Синтез тетрабромбисфенола А	552
14.2. Дифенилкарбонат	553
14.2.1. Получение дифенилкарбоната фосгенированием фенолов	553
14.2.2. Получение дифенилкарбоната взаимодействием фенола с тетрахлоридом углерода	555
14.3. Бисфенол S	556
14.4. Резорцин	558
14.5. Циклокарбонаты	559
14.5.1. Получение циклокарбонатов на основе α -оксидов	564
14.5.2. Получение циклокарбонатов на основе хлоргидриновых эфиров	565
14.5.3. Получение циклокарбонатов на основе диолов	566
14.5.4. Получение полифункциональных циклокарбонатов	567
Глава 15. Мономеры для феноло- и amino-альдегидных полимеров	569
15.1. Мономеры для феноло-альдегидных полимеров	569
15.1.1. Получение фенолов	569

Выделение фенолов из продуктов переработки угля	570
Выделение фенолов из продуктов нефтепереработки	573
Синтез фенолов через сульфирование бензола	573
Щелочной гидролиз хлорбензола (процесс фирмы «Дау Кемикал»)	574
Модифицированный способ Рашига (процесс фирмы «Хукер Кем»)	574
Кумольный метод	575
Окисление бензола	584
15.1.2. Получение бромфенолов и их производных – антипиренов	588
15.2. Мономеры для карбамино-альдегидных полимеров	590
15.2.1. Получение карбамида	591
15.2.2. Получение меламина	594
Глава 16. Кремнийорганические мономеры	596
16.1. Методы получения кремнийорганических мономеров	598
16.1.1. Магнийорганический синтез	598
16.1.2. Прямой синтез	598
16.1.3. Дегидроконденсация кремнийгидридов с углеводородами ...	599
16.1.4. Конденсация кремнийгидридов с галогенпроизводными ...	599
16.1.5. Гидросилилирование	599
16.2. Органохлорсиланы	601
16.2.1. Получение метил- и этилхлорсиланов методом прямого синтеза.....	602
Синтез кремнемедных контактных масс	603
Синтез метилхлорсиланов	605
Синтез этилхлорсиланов	607
Синтез этилдихлорсилана	608
Синтез диэтилдихлорсилана	609
Синтез фенилхлорсиланов	610
16.2.2. Получение органохлорсиланов термokatалитическим силилированием	610
Синтез метилфенилдихлорсилана	611
Гидросилилирование ненасыщенных соединений	611
Метод высокотемпературной конденсации	612
16.2.3. Получение органохлорсиланов по реакциям диспропорционирования	612
16.2.4. Пиролитические способы получения органохлорсиланов ...	613
16.2.5. Получение кремнийорганических мономеров химическими превращениями органохлорсиланов	614
16.2.6. Получение тетрахлорсилана	615
16.2.7. Очистка диорганохлорсиланов	616

16.3. Мономеры для силоксановых каучуков	617
16.3.1. Получение силоксановых каучуков	617
16.3.2. Получение силоксановых мономеров гидролизом диорганодихлорсиланов	619
Общие сведения о гидролизе диорганодихлорсиланов	620
Промышленные методы гидролиза диорганодихлорсиланов	621
16.3.3. Другие способы получения силоксановых мономеров	623
Термическая перегруппировка линейных полисилоксанов	623
Каталитическая перегруппировка линейных полисилоксанов	624
16.4. Мономеры для модифицированных силоксановых каучуков	626
16.4.1. Получение гексаорганоциклотрисилоксанов	628
16.4.2. Получение кремнийорганических уретанов	629
Синтез О-силилуретаны	629
Синтез N-силилуретаны	630
Синтез уретанов на основе гликоксисиланов	631
Синтез карбофункциональных кремнийорганических диолов	632
Синтез продуктов конденсации кремнийорганических изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями	634
Синтез мономеров для кремнийорганических полиуретанов, получаемых по реакции гидросилилирования	635
Синтез мономеров для кремнийорганических полиуретанов, получаемых на основе кремнийорганических бисхлорформатов.....	636
16.5. Мономеры для поликремнийуглеводородов – селективно–проница- емых полимеров	637
Глава 17. Другие металлсодержащие и неорганические мономеры	642
17.1. Мономеры для серосодержащих полимеров	642
17.1.1. Получение сульфида и полисульфидов натрия	642
17.1.2. Получение 1,2-дихлорэтана	643
17.1.3. Получение <i>n</i> -дихлорбензола	644
17.2. Фосфазены (фосфонитрилы)	646
17.3. Борсодержащие мономеры	649
17.4. Азотсодержащие мономеры	653
17.4.1. Получение мономеров с азольными циклами	654
Синтез 2,5-бис(<i>n</i> -аминофенил)-1,3,4-оксадиазола	655
Синтез 4,4'-бис(<i>n</i> -аминофенил)-2,2'-дитиазола	656
Синтез 5,5'-ди(<i>m</i> -аминофенил)-2,2'-бис(1,3,4-оксадиазолила)	656
Синтез 5,5'-ди(<i>n</i> -аминофенил)-2,2'-бис(1,3,4-оксадиазолила)	657
17.4.2. Получение ди- и тетракарбоновых кислот	657
17.4.3. Получение бензимидазолов	659
17.4.4. Получение бензоксазолов	659
17.4.5. Получение бисмалеимидов	660

17.5. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе.....	661
17.5.1. Получение металлсодержащих мономеров, включающих ковалентно-связанный металл	663
Синтез ненасыщенных металлоорганических соединений непереходных металлов	664
Синтез ненасыщенных металлоорганических соединений переходных металлов	664
17.5.2. Получение металлсодержащих мономеров ионного типа	665
17.5.3. Получение металлсодержащих мономеров, включающих координационно-связанный металл	666
17.5.4. Получение металлсодержащих мономеров π –типа	666
Предметный указатель.....	670

ПРЕДИСЛОВИЕ

В конце 1980-х годов один из авторов (Н.А. Платэ), будучи профессором МГУ им. М.В. Ломоносова, столкнулся при приеме экзаменов по спецкурсу у студентов-полимерщиков и кандидатского минимума у соискателей со следующим фактом. И дипломники, и будущие кандидаты наук при хорошем, в общем, знании химии и физики высокомолекулярных соединений, которое они приобретают на химическом факультете университета, оказываются плохо информированными при попытках ответить на вопрос, откуда берутся те исходные вещества и мономеры, из которых строится замечательный мир макромолекул и полимерных материалов. И хотя этот мир окружает нас со всех сторон и ежегодное производство пластмасс, химических волокон, каучуков, пленок, покрытий и т.п. составляет многие сотни миллионов тонн, университетский выпускник-химик часто мало знаком даже с основами химии и технологии мономеров для синтеза этих самых полимеров. Как оказалось позже этот дефицит знаний присущ и многим химикам-органикам, не говоря уже о физикохимиках.

Отсюда родилась идея подготовить и прочитать на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ спецкурс «Основы химии и технологии мономеров» для студентов, аспирантов и научных сотрудников кафедры. Эта идея была поддержана заведующим кафедрой академиком В.А. Кабановым и вот уже 10 лет авторы читают такой курс объемом 24-26 часов.

Настоящая монография родилась из упомянутого выше курса лекций. Конечно, объем лекционного материала в силу необходимости намного меньше, чем объем материала изложенного в книге, но "идеология" ведет свое начало от лекционного курса.

Авторы этой книги работают в разных областях химии и имеют разный профессиональный и жизненный опыт.

Н.А. Платэ получил свое образование в знаменитой полимерной школе крупнейшего ученого академика Валентина Алексеевича Каргина, вместе с которым проработал как химик-полимерщик 15 лет и впоследствии не оставлял профессионально эту область химии. Работая в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева АН СССР (РАН), включился в исследования, связанные с нефтехимическим синтезом и мембранной технологией.

Е.В. Сливинский свою профессиональную жизнь начал в школе известного химика-органика члена-корреспондента АН СССР Андрея Николаевича Башкирова, тесно связанного с промышленностью органического синтеза, и сегодня работает в области каталитического синтеза низкомолекулярных органических веществ, в том числе и мономеров.

Авторам представляется, что их содружество при написании этого учебного пособия было взаимно комплементарным. Хочется надеяться, что из этого вышло что-то небесполезное для читателя.

В этой книге нет химических открытий. В ней обобщен и систематизирован огромный материал по основному и тонкому органическому синтезу; при этом отобрано только то, что имеет прямое отношение к получению мономеров и исходных веществ для синтеза полимеров. Цель этого учебного пособия прежде всего образовательная. Полагаем, однако, что в каких-то случаях книгу можно использовать и как справочный издание.

Естественно, что в отечественной и мировой литературе имеются и монографии, и учебные пособия по основному органическому и нефтехимическому синтезу. Поэтому часть информации, содержащаяся в них, повторяется и в этой книге, ведь речь идет об учебном пособии. Однако, отбор материала под углом зрения «мономеров для полимеров» сделан впервые; в этом, вероятно, и заключается особенность данного издания.

Авторы стремились прежде всего описать процессы, получения мономеров, производимых в промышленном и полупромышленном масштабах, а также мономеров, использование которых планируется. В тоже время в книге описаны и процессы получения мономеров, которые пока не имеют очевидного прикладного значения. Приведены также примеры лабораторных синтезов и некоторые интересные в историческом плане реакции. По мнению авторов, настоящее учебное пособие ликвидирует существовавший долгое время дефицит информации в отечественной и мировой литературе по химии и технологии производства мономеров.

При подготовке рукописи настоящей монографии авторы пользовались многими десятками книг и обзоров, опубликованных в конце XX в. в России и за рубежом. Проводить их все нет никакой возможности, ибо мы преследовали цель создать учебное пособие, а не авторскую монографию оригинальных работ. Тем не менее там, где это было можно, авторы ссылаются на реакции и технологические процессы, разработанные отдельными учеными и конкретными химическими фирмами. Промышленность мономеров – довольно консервативная область тяжелого органического синтеза, и большинство технологических процессов успешно существуют десятки лет, подвергаясь часто лишь небольшим модификациям и улучшениям.

Какие-то новинки нами могли быть упущены, и мы будем благодарны читателям за замечания по этому, как, впрочем, и по другим аспектам нашей работы.

Авторы выражают глубокую признательность члену-корреспонденту РАН С.Н. Хаджиеву, профессорам Э.А. Караханову и В.Ф. Швецу за ценные советы и критические замечания, сделанные ими в процессе создания этой книги. Авторы благодарят профессора Е.И. Тинякову, доктора химических наук В.А. Яковлева, профессора Е.Ш. Финкельштейна, кандидата химических наук В.С. Хотимского за те замечания, которые они сделали при чте-

нии рукописи, а также Е.А. Куликову и А.А. Рогайлину за большую помощь при подготовке рукописи к изданию.

Авторы благодарны также дирекции федеральной целевой программы "Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки" (исполнительный директор – академик В.П. Шорин) за поддержку при написании книги.

Все пожелания по содержанию этого учебного пособия и изложению материала авторы примут с благодарностью.

Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский

ВВЕДЕНИЕ

Мономеры – (от греческого "monos" - один и "meros" - часть) – низкомолекулярные соединения, молекулы которых способны реагировать между собой или с молекулами других соединений с образованием макромолекул. Мономерами в широком смысле являются соединения, содержащие кратные связи: олефины, диены, ацетилены, производные ненасыщенных карбоновых кислот, циклические соединения – оксиды олефинов, лактамы, лактоны, а также соединения с функциональными группами – дикарбоновые кислоты, аминокислоты, гликоли, диамины, фенолы и другие.

Начало химии мономеров, вероятно, положил Г. Уильямс, который в 1861-1862 гг. выделил из продуктов термического разложения природного каучука соединение эмпирической формулы C_5H_8 и назвал его изопреном. Несколько позже Г. Бушарда получил при действии на изопрен концентрированной соляной кислоты вещество, которое при нагревании вело себя аналогично природному каучуку. Позднее А.Гофман и независимо от него К.Шоттен синтезировали пиперилен, который оказался способным к полимеризации. Затем И.Л. Кондаков выпустил работу по полимеризации 2,3-диметилбутадиена–1,3 при помощи спиртового раствора щелочи.

В 1910 г. С.В. Лебедев опубликовал работы по термической полимеризации бутадиена. В 1912 г. И.И. Остромысленский получил патенты на способ получения полимеров на основе винильных соединений. Непосредственно перед Первой мировой войной с развитием автомобильной промышленности возросла потребность в синтетическом каучуке. Это стимулировало интенсивные исследования, связанные с химией мономеров, а именно синтеза на основе ацетилена, ацетальдегида, фенола, формальдегида и др. К этому же периоду относится появление на рынке поликонденсационных пластмасс.

Разработка промышленного метода синтеза карбамида позволила в 1921 г. начать производство карбамидных полимеров. Освоение промышленных методов получения мономерного стирола и разработка экономичных способов его полимеризации дали возможность в 1938 г. организовать производство полистирола. В середине 1930-х годов работы У. Карозерса стимулировали развитие химии полиамидов и соответствующих мономеров для их получения. В 1940-х и 1950-х годах XX в. наблюдается дальнейшее развитие производства полимеров на основе мономеров: винилхлорида, метилметакрилата, тетрафторэтилена и многих других. Начиная с 1950-х годов разрабатываются методы получения практически всех известных в настоящее время полимеров, объем производства которых очень быстро достиг миллионов тонн.

Таким образом, в течение нескольких десятилетий возникла одна из наиболее крупных отраслей нефтехимической промышленности - промышленность пластических масс, каучуков, волокон и покрытий, а в связи с этим - и промышленность мономеров.

Мощным источником для получения полимерного сырья стали продукты переработки нефти и угля, а также природный и попутный газы. Такие химические процессы переработки, как гидрирование и дегидрирование, окисление, галогенирование и дегалогенирование, аминирование и другие позволяют создавать практически неограниченные возможности для роста производства мономеров.

Большое количество полимеров, выпускаемых промышленностью, разнообразие способов их переработки и специфичность требований, предъявляемых к изделиям, затрудняют создание универсальной классификации полимеров.

Наиболее распространенной классификацией полимеров является классификация по способу их синтеза. Как известно, полимеры получают в основном полимеризацией и поликонденсацией. Соответственно и применяемые мономеры можно разделить на два больших класса: мономеры для полимеров, получаемых по реакциям полимеризации, и мономеры для полимеров, получаемых по реакциям поликонденсации. Это деление и положено в основу построения данной книги.

Для удобства изложения весь материал разбит на три части.

В первой части описаны технологические процессы получения базового сырья для синтеза мономеров при переработке нефти и угля, природного и попутного газов. Рассмотрены процессы термического, термоконтактного и каталитического крекинга, коксования, каталитического риформинга, гидрокрекинга, а также процессы алкилирования, изомеризации насыщенных ациклических углеводородов. Кратко изложены также основы производства водорода, оксида углерода, ацетилена, формальдегида и ароматических углеводородов.

В книге не рассматриваются процессы переработки растительного возобновляемого сырья (например, кокосового, пальмового и других растительных масел), применяемого для получения небольших количеств некоторых специальных полиэфиров и полиамидов. Опущено также описание биологических и биотехнологических процессов синтеза аминокислот и оксикислот с получением "полусинтетических" полиэфиров и полипептидов, так как в этих случаях невозможно выделить и описать сам мономер, да и масштаб производства соответствующих полимеров невелик.

Вторая часть книги посвящена мономерам, применяемым для синтеза полимеров, получаемых по реакциям полимеризации. В ней рассмотрены процессы производства олефинов, диенов, галогенсодержащих мономеров, виниловых мономеров с ароматическими и гетероциклическими заместителями, акриловых мономеров, спиртов и их производных, мономеров для простых полиэфиров.

В третьей части описаны мономеры, применяемые для синтеза полимеров, получаемых по реакциям поликонденсации. В ней рассмотрены процессы производства мономеров для сложных полиэфиров, поликарбонатов, по-

лиуретанов, полиамидов, полиимидов, мономеров для феноло- и аминокальдегидных полимеров, кремнийорганических мономеров.

Завершает книгу небольшая глава, посвященная элементоорганическим, в частности металлоорганическим, мономерам, которая по просьбе авторов написана профессором А.Л. Русановым, кандидатом химических наук Л.Г. Комаровой и доцентом РХТУ им. Д.И. Менделеева Н.М. Козыревой.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА БАЗОВОГО СЫРЬЯ ДЛЯ СИНТЕЗА МОНОМЕРОВ

Глава 1

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Впервые промышленная переработка нефти путем ее перегонки была использована для получения осветительного керосина. Следующими важными продуктами переработки нефти явились смазочные масла. В 1888 г. был разработан процесс дистилляции нефти в присутствии оксида меди, химическое взаимодействие которого с сернистыми соединениями нефти способствовало получению продукта с низким содержанием серы. Промышленное использование этой технологии позволило резко уменьшить содержание серы в керосине и расширить его производство.

Следующим крупным открытием явилась разработка Хемфри и Бартоном (фирма "Амоко") процесса термического крекинга. Метод термического крекинга был запатентован в России В. Шуховым и С. Гавриловым в 1891 г. Первая промышленная установка термического крекинга под давлением была построена в США в 1918 г.

В 1937 г. Э. Гудри разработал процесс получения высокооктанового бензина из газойлевых и нефтяных фракций каталитическим крекингом с неподвижным слоем катализатора. В 1942 г. фирма "Эксон" усовершенствовала процесс Е. Гудри, построив установку каталитического крекинга с псевдоожиженным ("кипящим") слоем¹ катализатора.

Постоянно возрастающий спрос на высокооктановый бензин и интенсивные исследования в этом направлении привели к разработке компанией "Юниверсал Ойл Продактс" технологии процесса каталитического риформинга, основанного на использовании платиноалюминиевых катализаторов. В результате этого процесса получались высокооктановые бензины из низкооктановых путем превращения циклических и алифатических углеводородов в ароматические при повышенных температурах и давлении на платиновом катализаторе. Впервые этот процесс открыл в 1900 г. русский химик В.Н. Ипатьев. Процесс каталитического риформинга до недавнего времени оставался одним из важнейших в нефтехимии. Однако в связи с требованиями по резкому снижению в США и Западной Европе предельных концентраций

ароматических углеводородов в бензине роль риформинга как основного процесса получения высокооктанового бензина значительно уменьшилась.

¹ Псевдооживленный слой катализатора – слой зернистого сыпучего материала, превращающегося в “псевдожидкость” под воздействием проходящего через этот слой оживающего агента – газа или жидкости. Из-за внешнего сходства с кипящей жидкостью такой слой часто называют “кипящим слоем”.

В 1959 г. фирмой "Шеврон» был разработан процесс гидрокрекинга, который позволил получать дополнительно большое количество светлых нефтепродуктов - керосина и дизельного топлива с низким содержанием серы.

В 1962 г. фирма "Мобил" предложила вариант процесса каталитического крекинга с "кипящим слоем" катализатора, в качестве которого использовали цеолиты. Цеолитсодержащие катализаторы позволили резко увеличить выход высокооктанового бензина из тяжелых нефтяных фракций.

Следующим этапом в решении проблемы углубления переработки нефти явилась разработка фирмами "Амоко" и "Лумус-Сити-Сервис" процесса гидрокрекинга высокосернистого гудрона. Этот процесс позволил повысить конверсию гудрона до 80%.

И, наконец, в 1985 г. фирма "Мобил" осуществила в промышленном масштабе конверсию метанола в бензин.

Переработка нефти на современном нефтеперерабатывающем комплексе включает первичные и вторичные процессы. К процессам первичной переработки нефти относят установки обезвоживания и обессоливания нефти, а также атмосферной и вакуумной перегонки. Вторичные процессы включают термические и каталитические процессы.

1.1. ТЕРМОДЕСТРУКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Основными термическими процессами переработки нефтяных фракций являются процессы атмосферно-вакуумной перегонки, висбрекинга, термического крекинга, коксования и пиролиза.

1.1.1. Атмосферно-вакуумная перегонка нефти

В процессе атмосферно-вакуумной перегонки получают углеводородный газ, состоящий преимущественно из пропана и бутанов, и прямогонную бензиновую фракцию 301-453 К, которую затем используют как сырье в процессах изомеризации, риформинга и пиролиза. Керосиновую фракцию (393-513 К) после демеркаптанализации и гидроочистки можно применять как топливо для реактивных двигателей. Дизельную фракцию 413-593 К используют в качестве зимнего дизельного топлива, фракцию 453-633 К - в качестве летнего топлива. Дизельные фракции после атмосферной дистилляции подвергают обессериванию.

Мазут - остаток атмосферной перегонки нефти – перегоняют под вакуумом или используют в качестве котельного топлива.

Фракцию 623-773 К после вакуумной перегонки используют в качестве сырья в установках каталитического крекинга или гидрокрекинга. Узкие фракции 593-673, 623-693, 673-773, 693-763, 723-773 К применяют в качестве сырья в производстве масел различного назначения.

Наконец, гудрон – остаток вакуумной перегонки мазута - используют для производства битума, остаточных масел, а также в процессах коксования и деасфальтизации.

1.1.2. Висбрекинг

Висбрекинг (от англ. "viscosity" - вязкость, тягучесть и "breaking"- ломка, разрушение) – один из видов термического крекинга, который применяют для получения из гудронов главным образом котельных топлив.

Гудрон нагревают и крекируют в специальной печи, а после быстрого охлаждения легким газойлем его подают в ректификационную колонну для разделения на фракции : газ, бензин, легкий газойль и остаток.

Процесс проводят в относительно мягких условиях: в жидкой фазе при 713-773 К, 0,5-3 МПа и времени пребывания сырья в зоне реакции от 2 до 30 мин.

В результате висбрекинга происходит расщепление насыщенных алифатических и циклических углеводородов (содержащих в молекуле один или несколько циклов, состоящих из атомов углерода), за исключением ароматических соединений, с образованием углеводородных газов и бензина, а также жидких фракций, выкипающих в температурном интервале 473-723 К, и вторичных асфальтенов. Газ и бензин, суммарный выход которых составляет 7-12% от массы сырья, отделяют от паро-жидкостной смеси ректификацией. Газы направляют на разделение, а бензиновую фракцию - на облагораживание путем глубокого гидрирования и каталитического риформинга, после чего используют в качестве компонента автомобильного топлива. Выход жидких фракций с температурой начала кипения выше 473 К, которые применяют в качестве жидкого котельного топлива, составляет ~ 90%.

Селективность процесса в значительной степени зависит от температуры. При повышении температуры увеличивается выход газообразных продуктов и возрастает содержание олефиновых углеводородов в жидких продуктах, но уменьшается селективность.

1.1.3. Термический крекинг

Термический крекинг используют для получения дополнительного количества светлых нефтепродуктов термическим разложением остаточных фракций, ненасыщенных углеводородов, которые применяют в качестве неф-

техимического сырья, для улучшения качества котельного топлива, для выработки термогазойля – сырья для производства технического углерода. Термическому крекингу подвергают остатки первичной переработки нефти: мазут и гудрон.

В результате термического крекинга образуются следующие продукты:

- газ, содержащий ненасыщенные и насыщенные углеводороды;
- бензин с высоким октановым числом, содержащий значительное количество ненасыщенных и ароматических углеводородов;
- керосино-газойлевая фракция (473-623 К), являющаяся ценным компонентом мазута, которую после гидроочистки можно применять как компонент дизельных топлив;
- крекинг-остаток (фракция выше 623 К), использующийся как котельное топливо;
- термогазойль - сырье для производства технического углерода.

Ниже приведены параметры режима работы типичной установки и данные о выходе продуктов термического крекинга:

	Температура, К
В печи	
на входе	663-683
на выходе	763-773
В реакционной камере	
вверху	768-773
внизу	733-743
В ректификационной колонне	
вверху	453-493
внизу	663-683
В испарительной колонне низкого давления	
вверху	443-493
внизу	673-688
В вакуумной колонне	
на входе	578-618
вверху	343-363
внизу	573-593
	Выход, % (мас.)
Газ	5
Головная фракция стабилизации	1,3
Бензиновая фракция	20,1
Термогазойль	52,6
Крекинг-остаток	19,9
Потери	1,1

В результате термического крекинга получают бензиновые фракции низкого качества. Потому в перспективе эти установки должны заменяться термokatалитическими.

1.1.4. Термоконтактный крекинг

Термоконтактный крекинг объединяет процессы коксования и газификации образующегося кокса. Сырьем для крекинга служат остатки после перегонки, характеризующиеся высокой коксуемостью и высоким содержанием металлов. Образующиеся в реакторе пары охлаждаются в скруббере, сконденсировавшаяся часть вместе с коксовой пылью возвращается в реактор, а пары более легких фракций поступают на ректификацию. Кокс из реактора направляется в подогреватель, а затем в аппарат для газификации в присутствии водяного пара и воздуха или кислорода.

Ниже приведены данные о выходе продуктов (в % (мас.)) термоконтактного крекинга гудрона.

Углеводороды C ₁ -C ₄	13
Углеводороды от C ₅ до углеводородов с т. кип. 455 К	до 18
Углеводороды с т. кип. 455-616 К	16
Углеводороды с т. кип. 616-818 К	до 27
Кокс	до 16

Достоинством этого процесса является широкий ассортимент сырья и отсутствие необходимости специальной подготовки сырья для переработки.

1.1.5. Пиролиз нефтяного сырья

Пиролиз углеводородного сырья для получения олефинов (в первую очередь этилена) в промышленном масштабе начал применяться в начале 1950-х гг. В результате пиролиза получают: этилен чистотой 99,9% (мас.), пропилен чистотой 99,9%, бутан-бутадиеновую фракцию, содержащую 30-40% (мас.) бутадиена, 25-30% (мас.) изобутилена, 15-30% (мас.) н-бутилена, и смолу пиролиза, из которой выделяют ароматические углеводороды - бензол, толуол, ксилолы.

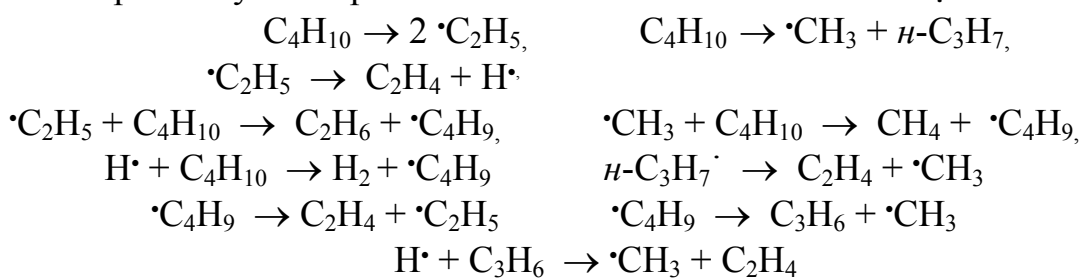
На современных установках высокотемпературного пиролиза в качестве сырья используют в основном жидкие углеводородные фракции, большей частью бензиновые – прямогонный бензин и бензин рафинат. Иногда применяют более тяжелые керосино-газойлевые фракции и даже вакуумный газойль. Производительность пиролизных установок постоянно возрастает. В 1950 г. она составляла 30-60 тыс. т/год (в расчете на этилен). В настоящее время производительность большинства этиленовых установок достигает 200 – 300, а некоторых наиболее крупных установок – 550-600 тыс. т/год этилена.

Химизм основного процесса пиролиза

Пиролиз алканов является радикально-цепным процессом и протекает через стадии инициирования, роста и гибели активных центров (радикалов). Инициирование происходит в результате разрыва C—C связей под действием высоких температур. Стадии роста кинетических цепей включают последо-

вательные бимолекулярные реакции отрыва водорода небольшими активными радикалами ($\text{H}\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$ и в некоторой степени $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$) от молекул углеводородов и распада образующихся при этом макрорадикалов. Распад радикалов происходит в основном по связи $\text{C}-\text{C}$ в β -положении к атому, имеющему неспаренный электрон. Энергетика распада также благоприятствует разрыву $\text{C}-\text{C}$ -связи; связи $\beta\text{-C}-\text{H}$ в радикалах диссоциируют только в том случае, если связи $\beta\text{-C}-\text{C}$ отсутствуют, например в $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ или $\cdot(\text{CH}_3)_3$. Обрыв цепей осуществляется по реакциям рекомбинации или диспропорционирования радикалов в объеме реактора либо на его стенках.

Пиролиз бутана протекает в частности по схеме

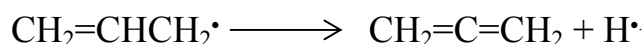


Состав продуктов пиролиза циклических углеводородов, например циклогексана, в целом аналогичен составу продуктов пиролиза алканов. В несколько больших концентрациях присутствуют водород, метан, этилен и пропилен и в значительных количествах — бутадиен-1,4.

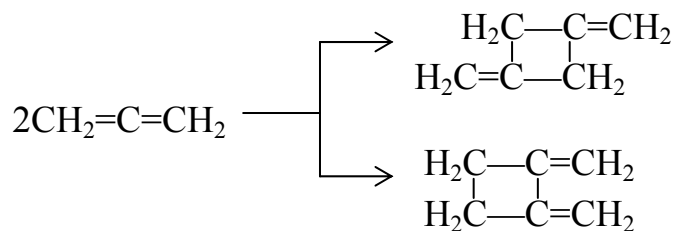
Этилен подвергается термическим превращениям уже при сравнительно низких температурах, начиная примерно с 700 К. При низкотемпературном пиролизе этилена (800-1000 К) протекают реакции димеризации, полимеризации и самогидрирования. Основные продукты реакции — этан, пропилен, бутены. В меньших количествах образуются метан и бутадиен.

Среднетемпературный пиролиз (1000-1300 К) представляет наибольший интерес, так как именно в этом интервале температур на практике осуществляется производство этилена. Основными продуктами термических превращений этилена являются ацетилен и бутадиен. При высокотемпературном пиролизе (выше 1300 К) преобладающим направлением процесса становится дегидрирование этилена в ацетилен, причем с повышением температуры селективность образования ацетилена резко возрастает.

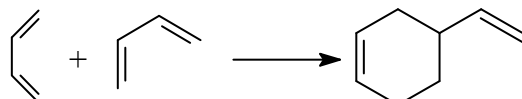
Аллен — простейший диеновый углеводород — образуется при пиролизе различного сырья в небольших количествах (<0,5%). Источником образования аллена является реакция распада аллильного радикала:



При относительно низких температурах (800 К) аллен вступает в реакции димеризации:



Бутадиен-1,4 является целевым продуктом пиролиза различного углеводородного сырья. Основное направление термических превращений бутадиена-1,4 при температурах ниже 900 К – димеризация в 4-винилциклогексен, протекающая с высокой селективностью:



Термические превращения ацетилена начинаются уже при температурах ~ 600 К. Между тем весьма высокие энергии диссоциации связей $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ в ацетиле не согласуются со значительной реакционной способностью ацетилена при столь низких температурах. Принято считать, что механизм термических превращений ацетилена сильно отличается от механизма пиролиза алканов. При температурах ниже 1000 К основным направлением процесса является конденсация с образованием ароматических углеводородов: бензола, его производных и конденсированных углеводородов. С повышением температуры основными продуктами становятся высшие ацетиленовые углеводороды.

Продуктами глубокой конверсии алифатического сырья являются ароматические углеводороды. Термическая стабильность ароматических углеводородов значительно выше, чем термическая стабильность алифатических соединений и нафтен. Ниже приведены эффективные константы скорости k (с^{-1}) гомолитического распада $\text{C}-\text{C}$ -связей для некоторых углеводородов при 1073 К:

н-гексан	циклогексан	бензол	толуол
18	1,5	0,001	0,003

Поэтому ароматические углеводороды, содержащиеся в подвергаемых пиролизу нефтяных фракциях, при 1000-1200 К и времени реакции ~ 0,1 с почти не претерпевают термического распада, затрагивающего ароматическое ядро. Они участвуют главным образом в реакциях конденсации и уплотнения.

Общие сведения о технологии процесса

Выход ненасыщенных газообразных углеводородов увеличивается при следующих условиях:

- кратковременном пребывании реагентов в горячей зоне (доли секунды) с последующим быстрым охлаждением (закалка) продуктов пиролиза;

- разбавлении сырья водяным паром для понижения парциального давления углеводородов (разбавление сырья паром используют для уменьшения скорости вторичных реакций и количества тяжелых жидких продуктов и кокса).

В настоящее время промышленный пиролиз проводится исключительно в трубчатых печах.

На рис. 1.1 показана принципиальная технологическая схема установки пиролиза.

Бензин, нагретый в теплообменнике и предварительно перемешанный с водяным паром, подается в трубчатую печь 1. Газ удаляют из печи при 1113-1123 К и подвергают быстрому охлаждению в закалочном аппарате 2, который представляет собой конденсатор смешения; в конденсатор подают водяной конденсат. При этом температура газа снижается на 423° , что оказывается достаточным для прекращения реакции пиролиза. Далее газ охлаждается до 673 К, и парожидкостная смесь разделяется в ректификационной колонне 3 на газ пиролиза и смолы.

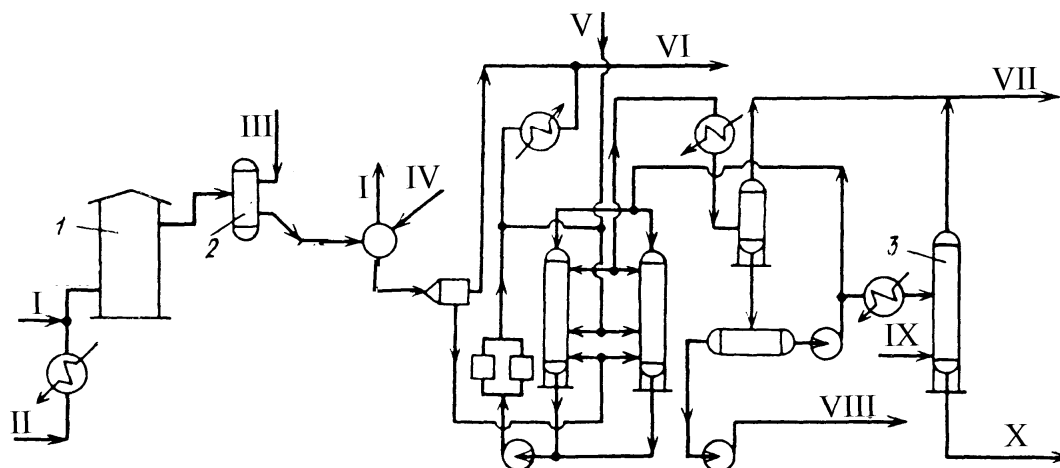


Рис. 1.1. Принципиальная технологическая схема установки пиролиза бензина

1-печь; 2-закалочный аппарат; 3- ректификационная колонна.

Потоки: I – водяной пар; II – бензин; III – конденсат; IV – вода; V – поглотительное масло; VI- тяжелое масло; VII – газ на очистку; VIII – вода на очистку; IX – пар; X – легкое масло

Ниже приведены данные о выходе продуктов пиролиза (в %(мас.)), протекающего при 1113-1143 К и времени контакта 0,25-0,40 с:

Водородно-метановая фракция	17,7
Этилен	25,5
Пропилен	16,2
Пропан	1,0
Бутан-бутены	12,2
Фракция н.к.-423 К	19,9

Фракция 423-523 К	1,5
Остаток выше 523 К	3,3
Потери	2,7

Бензины-рафинаты, выкипающие до 423 К, содержат 50-55% (мас.) изоалканов, 30-35% *n*-алканов, 4-8% циклоалканов, 2-4% ароматических углеводородов.

Другие методы пиролиза

Необходимость расширения сырьевой базы, сокращения расхода сырья, энергетических и материальных затрат привела к разработке новых модификаций процесса, рассчитанных в основном на пиролиз тяжелых углеводородов. Кроме того, сегодня разрабатываются новые процессы пиролиза со значительно более высоким выходом этилена: пиролиз в присутствии иницирующих добавок, гидропиролиз, высокотемпературный пиролиз с использованием газообразных теплоносителей (водяной пар, дымовой газ, водород), пиролиз в расплаве металлов и солей, пиролиз в присутствии гетерогенных катализаторов – каталитический пиролиз.

Гетерогенно-каталитический пиролиз проводят в мягких условиях (1053-1063 К) в присутствии в качестве катализатора ванадия на носителе, модифицированном добавками, снижающими коксообразование. При этом достигается более высокий выход этилена за один проход.

1.1.6. Коксование

Основная цель процесса коксования – получение светлых нефтепродуктов и кокса из гудрона и тяжелых нефтяных остатков. В зависимости от вида сырья и условий процесса можно получить топливный, анодный или игольчатый кокс. На рис. 1.2 показана принципиальная схема установки замедленного коксования фирмы "АББ Луммус Крест".

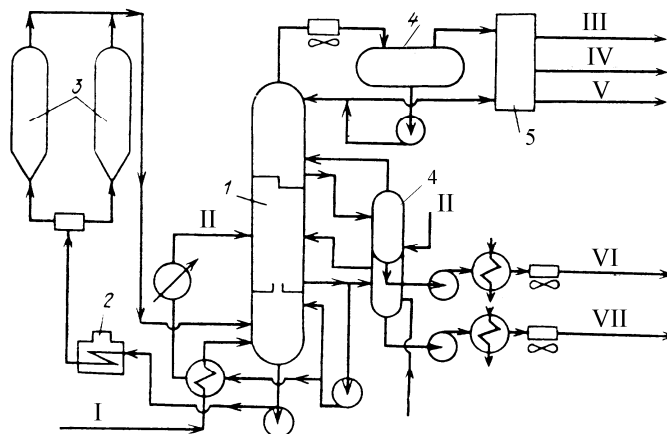


Рис. 1.2. Принципиальная технологическая схема установки замедленного коксования фирмы "АББ Луммус Крест"

1 - ректификационная колонна; 2- нагревательная печь; 3- камеры коксования; 4 - сепаратор; 5 - блок разделения бензина и газов.

Потоки: I – сырье; II – пар; III - топливный газ; IV– углеводороды C₃-C₄; V – бензин; VI - легкий газойль; VII – тяжелый газойль

Сырье после нагревания подают в ректификационную колонну 1 для извлечения легких нефтяных фракций, содержащихся в сырье, и извлечения тяжелых фракций – рециркулята – из паро-продуктовой смеси, поступающей из камер коксования 3. Рециркулят смешивают с сырьем, затем он поступает из нижней части колонны в нагревательную печь 2, где сырьевая смесь нагревается до температуры 753-783 К. После печи она направляется в необогреваемые камеры 3. Газо-продуктовая смесь выходит из верхней части камер коксования и поступает в ректификационную колонну 1, где разделяется на газ, бензин, легкий и тяжелый газойли. Газ и бензин выходят сверху из колонны, проходят сепаратор 4 и в колонне 5 разделяются на топливный газ, пропан-пропиленовую, бутан-бутиленовую фракции, легкий и тяжелый бензин. Кокс из камеры 3 удаляется водой под высоким давлением.

Выбор технологии коксования определяется тем, какие именно нефтепродукты являются целевыми. Замедленное коксование проводится для увеличения выхода нефтяного кокса, коксование в кипящем слое – для увеличения выработки светлых продуктов.

1.2. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Основными процессами углубленной переработки нефти являются каталитические процессы: гидрокрекинг и каталитический крекинг. Из деструктивных процессов переработки нефти наиболее широко используется каталитический крекинг. Большинство процессов каталитического крекинга в мире проводится в "кипящем слое" катализатора.

1.2.1. Каталитический крекинг

Из каталитических процессов наиболее важным является процесс каталитического крекинга нефтяного сырья с получением продуктов меньшей молекулярной массы: компонентов высокооктановых бензинов, легкого газойля, углеводородных газов C₃-C₄ и др. Приблизительно около одной трети всей добываемой нефти перерабатывается на установках каталитического крекинга.

Процесс каталитического крекинга впервые был осуществлен в промышленном масштабе в 1936 г. для переработки керосино-газойлевых фракций с целью получения бензина. Процесс проводили в стационарном слое катализатора, в качестве которого использовали кислые природные глины - монтмориллониты. В 1940 г. использование в качестве катализатора алюмо-

силиката позволило повысить выход бензиновых фракций. В 1941 г. процесс крекинга стали проводить в "кипящем слое" на микросферическом катализаторе, а в 1942 г. - в движущемся слое гранулированного шарикового катализатора.

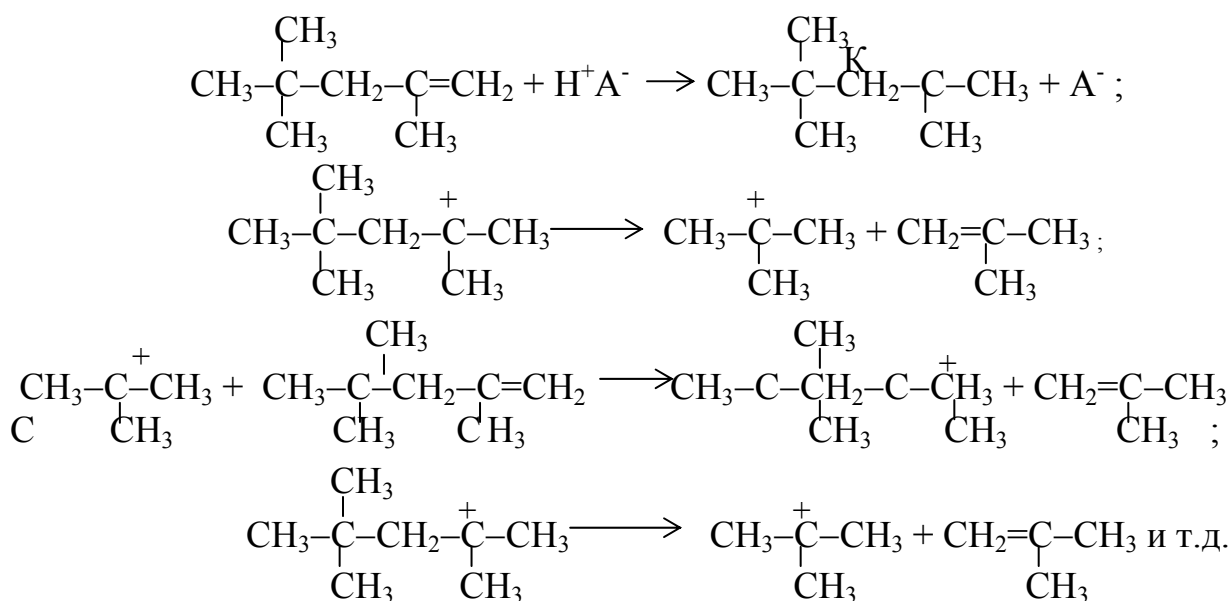
Значительное улучшение процесса каталитического крекинга связано с открытием каталитической активности цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов на их основе. Впервые цеолиты применили в промышленном масштабе в 1962 г. Их использование позволило осуществить крекинг в лифт-реакторе.

При проведении каталитического крекинга протекает ряд последовательно-параллельных реакций, в которых участвуют как молекулы исходных веществ, так и вещества, образующиеся в ходе реакции:

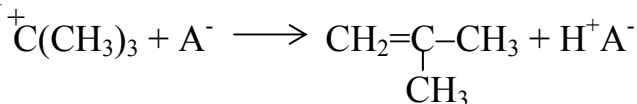
- крекинг насыщенных углеводородов с образованием алифатических углеводородов меньшей молекулярной массы;
- крекинг циклических углеводородов с образованием алкенов (олефинов);
- деалкилирование алкилароматических углеводородов;
- расщепление боковых цепей алкилароматических углеводородов;
- крекинг олефинов с образованием олефинов меньшей молекулярной массы;
- изомеризация;
- диспропорционирование олефинов с низкой молекулярной массой;
- перераспределение водорода;
- полимеризация, конденсация и коксообразование.

При каталитическом крекинге насыщенных углеводородов образуются менее высокомолекулярные алканы и олефины, так как чем больше молекулярная масса углеводорода, тем легче идет расщепление. Крекинг алканов нормального строения сопровождается вторичными реакциями, приводящими к образованию ароматических углеводородов и кокса. Нафтеновые углеводороды с длинными алкильными цепями превращаются в алкилнафтеновые или алкилароматические углеводороды со сравнительно короткими боковыми цепями. Крекинг ароматических углеводородов, преимущественно алкилароматических, сопровождается их деалкилированием и переалкилированием, а также конденсацией. При деалкилировании образуются алканы, олефины и алкилароматические соединения меньшей молекулярной массы. Конденсация ароматических углеводородов друг с другом или с непредельными соединениями приводит к образованию полициклических углеводородов, что способствует отложению кокса на поверхности катализатора. Этот кокс состоит из агломератов с псевдографитовой структурой и многоядерных ароматических углеводородов. С повышением глубины конверсии сырья, температуры реакции и длительности контакта катализатора с сырьем увеличивается соотношение углерод:водород в коксе.

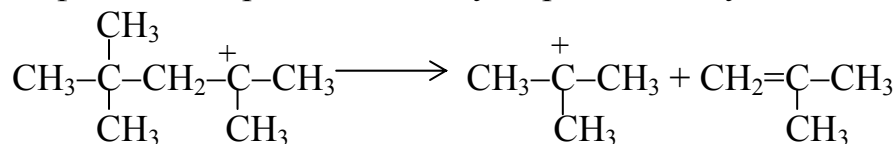
Расщепление связей С—С протекает по ионному (гетеролитическому) механизму. Катализаторами гетеролитического расщепления связей С—С являются алюмосиликаты. Катализатор в этом процессе - донор протонов H^+ , который можно условно обозначить H^+A^- . Ион водорода при присоединении к олефину образует ион CH^+ , что является начальной стадией ионной цепной реакции распада. Обычно разрыв связи С—С происходит по β -правилу: разрывается связь, находящаяся в β -положении по отношению к положительно заряженному атому углерода. Такое расщепление приводит к образованию третичного карбкатиона. Например, диизобутилен подвергается следующим превращениям: происходят следующие превращения:



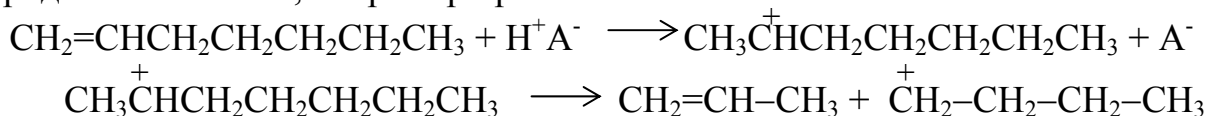
Обрыв цепи происходит в результате соединения иона карбкатиона с анионом катализатора:



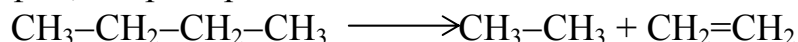
От образующегося третичного карбкатиона отщепляется в данном случае молекула олефина с четырьмя атомами углерода – изобутилен:



От вторичного карбкатиона отщепляется молекула олефина с тремя углеродными атомами, например пропилен:

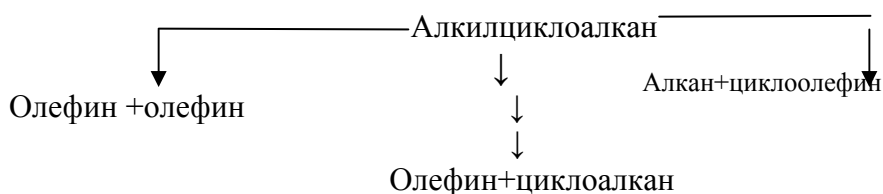


Насыщенные углеводороды непосредственно не образуют ионов карбкатионов. По-видимому, сначала они претерпевают термическое превращение в алкан и олефин, например:

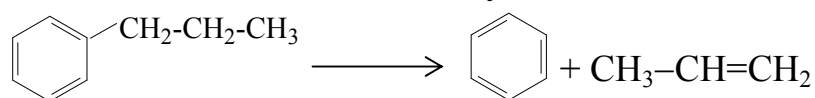


Образующийся олефин с большой скоростью превращается в ион карбкатиона, который начинает реакцию цепь.

Деструкция циклоалканов протекает аналогично деструкции насыщенных ациклических углеводородов, при этом расщеплению подвергается как цикл, так и боковые цепи. Циклоалканы могут расщепляться по нескольким схемам:



Бензол и замещенные бензолы при каталитическом процессе не расщепляются. В замещенных бензолах первичное расщепление происходит по месту присоединения заместителя к кольцу:



Тепловые эффекты реакций каталитического крекинга различаются по величине и знаку. Реакции разрыва С—С-связей протекают с поглощением тепла, а реакции изомеризации, циклизации, полимеризации олефинов, алкилирования, гидрирования и некоторые другие - с выделением тепла. Преобладающими являются эндотермические реакции.

Количество продуктов крекинга и их состав зависят от характера сырья, природы катализатора и технологических параметров процесса. Температура процесса определяется характеристиками катализатора и сырья, временем их контакта, назначением процесса, конструкцией реакторного блока. Реальный температурный интервал процесса каталитического крекинга 723-803 К. С повышением температуры возрастает степень конверсии, увеличивается выход сухого газа и бутан-бутиленовой фракции, уменьшается выход бензина, усиливается коксообразование, увеличивается степень ароматизации продуктов крекинга, что приводит к повышению октанового числа бензина крекинга и снижению цетанового числа компонентов дизельной фракции. В бензиновых фракциях с повышением температуры снижается содержание насыщенных углеводородов и увеличивается содержание олефинов.

Первоначально каталитический крекинг проводили при давлении в реакторе и регенераторе не более 0,07 МПа. В дальнейшем для интенсификации выжига кокса с поверхности катализатора давление увеличили до 0,4 МПа. Поскольку с повышением давления интенсивность коксообразования

значительно возрастает, то для уменьшения выхода кокса сырье разбавляют водяным паром. Это особенно важно при переработке тяжелого сырья.

Степень превращения сырья и выход продуктов в значительной степени определяются временем контакта сырья с катализатором. Чем меньше продолжительность пребывания сырья в реакционной зоне, тем ниже степень его конверсии. Уменьшение времени контакта может быть скомпенсировано более высокой активностью катализатора и повышением температуры.

Сырье и целевые продукты

В качестве сырья в процессах каталитического крекинга используют керосино-газойлевые фракции (473-623 К) и вакуумные газойли (623-773 К).

Присутствие в сырье металлов, коксообразующих веществ, азотистых и сернистых соединений отрицательно влияет на эффективность каталитического крекинга.

Металлы (никель, ванадий, медь, железо и другие) содержатся в высококипящих фракциях в основном в виде порфириновых комплексов. Для устранения их дезактивирующего действия на катализатор крекинга обычно используют два приема:

- выделение металлов из сырья каталитического крекинга - деметаллизация;
- пассивация металлов, отложившихся на катализаторе.

Суммарное содержание никеля, ванадия и натрия в сырье не должно превышать 1 мас. ч. на 1 млн.

Один из самых рациональных способов подготовки нефтяных фракций для каталитического крекинга - гидроочистка, позволяющая значительно повысить степень превращения сырья и выход бензина, а также понизить коксообразование и содержание серы в продуктах крекинга.

Катализаторы процесса крекинга

Первые установки каталитического крекинга с неподвижным слоем катализатора, в качестве которого использовали кислые природные глины, появились в 1940-х годах. В 1950-х годах вместо катализаторов на основе природных глин стали применять аморфные синтетические алюмосиликаты. Эти катализаторы значительно активнее, чем катализаторы на основе глин; обладают большей стабильностью и механической прочностью. В середине 1960-х годов появились аморфные алюмосиликатные катализаторы с высоким содержанием Al_2O_3 .

Одновременно были разработаны цеолитные катализаторы крекинга, которые оказались на несколько порядков активнее аморфных алюмосиликатных катализаторов и позволяли значительно увеличить выход бензина.

Создание цеолитных катализаторов крекинга поистине совершило переворот в нефтепереработке, прежде всего в процессах каталитического крекинга.

Цеолиты представляют собой алюмосиликаты каркасной структуры с полостями, занятыми большими ионами и молекулами воды, которые характеризуются значительной подвижностью. Это обеспечивает возможность ионного обмена и обратимой дегидратации.

Совершенствование цеолитных катализаторов привело к созданию новой технологии каталитического крекинга – к процессу крекинга с подвижным потоком пылевидного катализатора, это так называемый крекинг в лифт-реакторе. Технология была реализована в начале 1980-х годов, и в настоящее время крекинг в лифт-реакторе является главным в нефтепереработке.

Одними из наиболее распространенных установок каталитического крекинга являются установки фирмы "Келлог". На рис. 1.3 представлен реакторно-регенераторный блок процесса крекинга фирмы "Келлог". Установка позволяет перерабатывать вакуумные газойли и мазуты в высококачественные продукты.

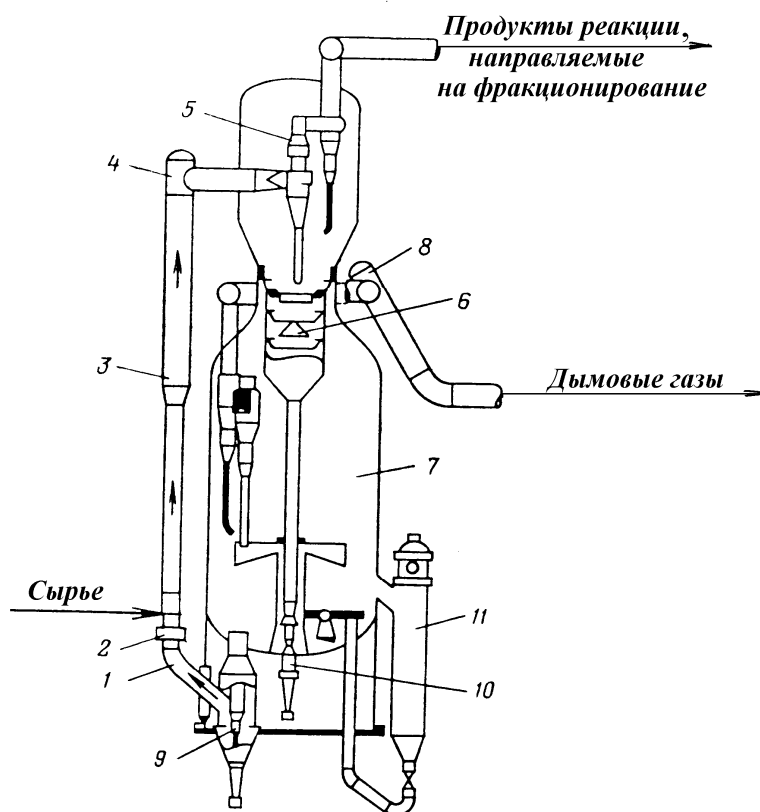


Рис. 1.3. Реакторно-регенеративный блок установки каталитического крекинга по лицензии фирмы "Келлог"

1 - боковой отвод; 2 - расширительная муфта; 3 - вертикальный лифт-реактор; 4 - отвод с правым поворотом; 5 - система закрытых циклонов; 6 - двухступенчатый десорбер; 7 - регенератор; 8 - внешний коллектор

дымовых газов; 9, 10 - пробковые краны для катализатора; 11 - охладитель катализатора в плотной фазе

Регенерированный катализатор через подводящий трубопровод 1 смешивается с сырьем, которое поступает из бункера через распылитель сырья 2. В реакторе 3 осуществляются реакции каталитического крекинга. Газопродуктовая смесь проходит через соединительный трубопровод 4 и систему циклонов 5, а затем поступает в ректификационную колонну на разделение. От закоксованного катализатора в двухступенчатом десорбере 6 выделяют жидкие нефтепродукты, после чего катализатор регенерируют в регенераторе 7. Газы регенерации отделяются в циклонах от каталитической пыли и через камеру 8 выходят в атмосферу. Подача свежего катализатора осуществляется через краны 9 и 10. Для оптимизации температуры регенератора при работе на тяжелом сырье применяется охлаждение катализатора в плотной фазе.

1.2.2. Каталитический риформинг

Каталитический риформинг (от англ. "reform" – переделывать, улучшать) - процесс переработки бензиновых фракций под давлением водорода с целью получения высокооктановых автомобильных бензинов, ароматических углеводородов и водородсодержащего газа. Каталитический риформинг - один из важнейших процессов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Первые промышленные установки каталитического риформинга с использованием алюмомолибденового катализатора были созданы в 1940-е годы в США (процесс гидроформинга). Впоследствии были разработаны платиновые катализаторы, и процесс получил название "платформинг".

Каталитический риформинг является важнейшим вторичным процессом, обеспечивающим основной объем производства высокооктанового компонента автомобильных бензинов, а также водородсодержащего газа для гидроочистки дизельных топлив и нефтяных дистиллятов. В процессе каталитического риформинга образуются ароматические и изоалкановые углеводороды. Ароматические углеводороды получают в результате дегидрирования шестичленных и дегидроизомеризации алкилированных пятичленных циклоалкановых углеводородов, а также дегидроциклизации насыщенных углеводородов. Каталитический риформинг на платиновом катализаторе занимает ведущее место в производстве ароматических углеводородов - бензола, толуола и ксилолов, являющихся сырьем нефтехимической промышленности.

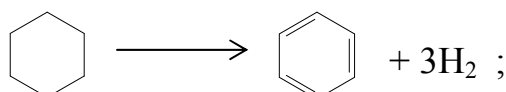
Насыщенные углеводороды *изо*-строения образуются главным образом при изомеризации и гидрокрекинге насыщенных углеводородов нормального

строения. При каталитическом риформинге протекают побочные реакции - гидрирование и полимеризация ненасыщенных соединений, деалкилирование и конденсация ароматических углеводородов.

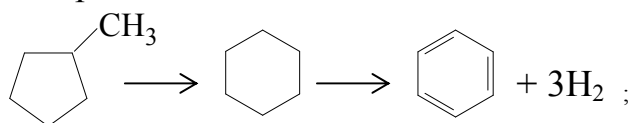
Процесс каталитического риформинга протекает на алюмоплатиновых катализаторах – металлической Pt, нанесенной на Al_2O_3 , который обработан хлористыми или фтористыми соединениями. Стабильность и селективность катализаторов возрастает при использовании соединений Re или Ir, которые способствуют гидрированию соединений, предшествующих образованию кокса на катализаторе. Металлы VIII группы Периодической системы Д.И. Менделеева осуществляют гидрирующую и дегидрирующую функции, а Al_2O_3 – кислотную. Кроме того, катализатор промотируют Ge, Sn, Pb для предотвращения блокирования поверхности платины коксом. В результате образуются углеводородный газ, бензин, содержащий значительные количества ароматических углеводородов и водородсодержащий газ.

Каталитический риформинг – сложный химический процесс, в результате которого протекают самые разнообразные химические реакции, например образование ароматических углеводородов:

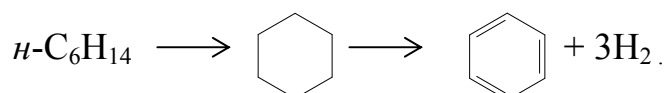
- дегидрирование шестичленных циклоалканов (нафтены)



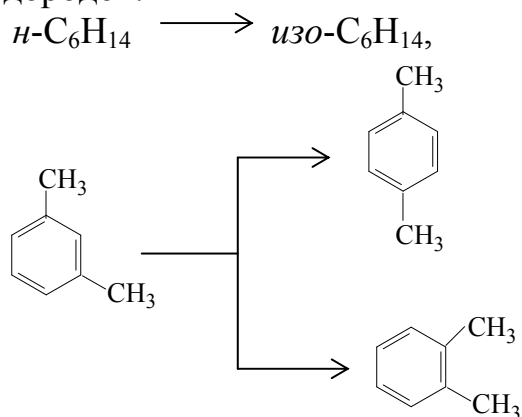
- дегидроизомеризация пятичленных циклоалканов



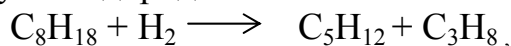
- ароматизация (дегидроциклизация) алканов



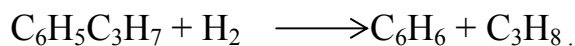
В результате других процессов происходит изомеризация углеводородов. Наряду с изомеризацией пяти- и шестичленных алициклических насыщенных углеводородов идет также изомеризация ациклических насыщенных и ароматических углеводородов:



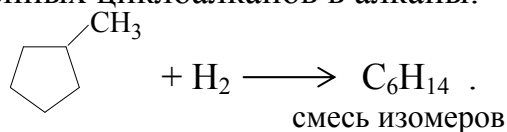
Кроме того, в процессе риформинга протекают реакции гидрокрекинга. Гидрокрекинг алканов, содержащихся в бензиновых фракциях, сопровождается образованием легких углеводородов



что ухудшает селективность процесса. Аналогичная реакция гидродеалкилирования алкилбензолов, наоборот, позволяет увеличить выход низкомолекулярных гомологов бензола, которые представляют наибольший практический интерес:



Некоторые реакции приводят к раскрытию циклопентанового цикла и к превращению пятичленных циклоалканов в алканы:

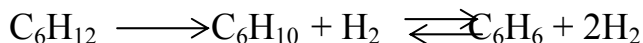


Сырье и целевые продукты

В качестве сырья для каталитического риформинга применяют бензиновые фракции, выкипающие в пределах 333-463 К. Выход и свойства бензина, а также состав водородсодержащего газа зависят от свойств сырья, используемого катализатора и параметров процесса. Для получения ароматических углеводородов в качестве сырья применяют узкие бензиновые фракции: 335-358 К для производства бензола, 368-393 К для производства толуола, 393-413 К для производства ксилолов. Бензол, толуол и смесь ксилолов выделяют жидкостной экстракцией с использованием этиленгликолей или сульфолана, индивидуальные углеводороды C₈-C₉ - адсорбцией и кристаллизацией (*m*- и *n*-ксилолы) или сверхчеткой ректификацией (этилбензол, *o*-ксилол, 1,2,4-триметилбензол).

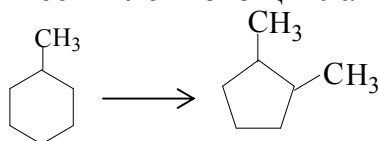
Превращения шестичленных циклоалканов

Реакции дегидрирования. При дегидрировании шестичленных циклоалканов образуются циклогексен и бензол:

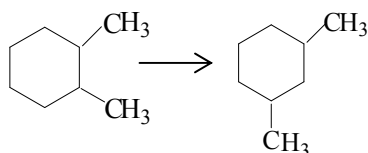


Реакции изомеризации. При изомеризации на бифункциональных металлических катализаторах, в том числе на платиновых, шестичленные циклоалканы подвергаются следующим превращениям:

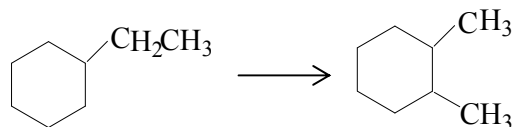
- изомеризации шестичленного цикла в пятичленный



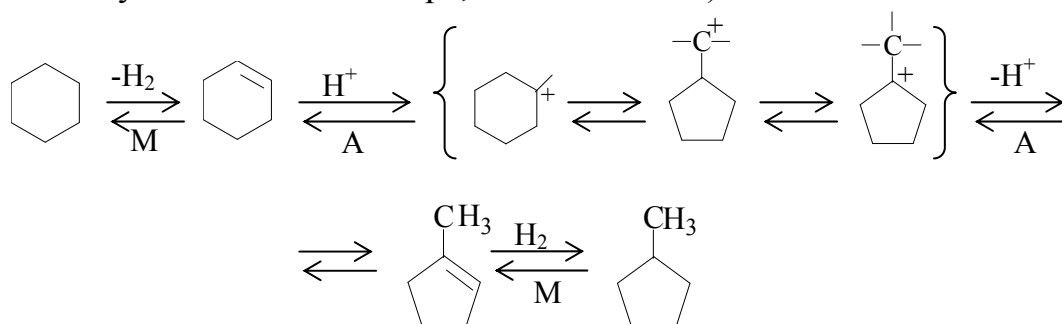
- перемещению алкильных заместителей в кольце



- изменению числа алкильных заместителей в цикле

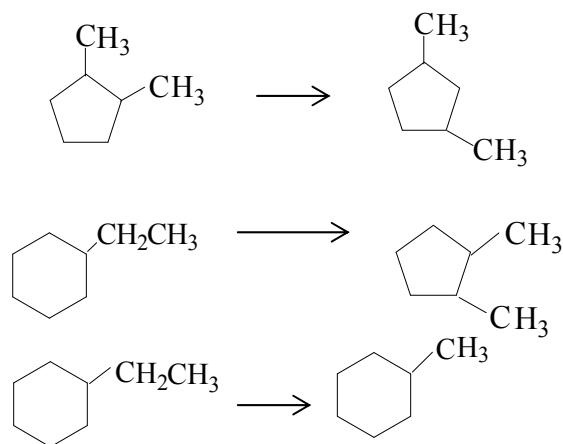


Реакции изомеризации протекают по карбокатионному механизму. В результате дегидрирования нафтена на металлическом участке катализатора образуется промежуточный продукт - циклоолефин, который мигрирует на кислотный носитель и превращается в карбокатион. Изомеризацию циклогексана в метилциклопентан можно представить следующим образом (М - металлические участки катализатора, А - кислотные):

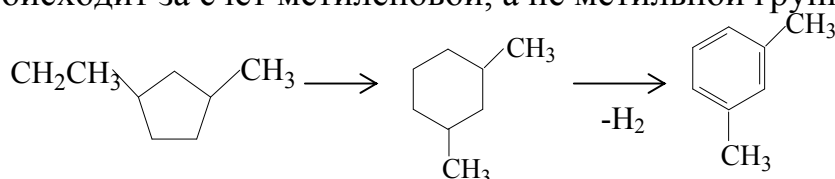


Превращения пятичленных циклоалканов

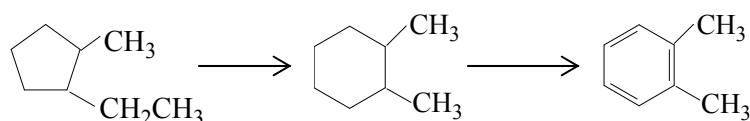
При каталитическом реформинге протекают реакции изомеризации пятичленных циклоалканов и реакции, приводящие к раскрытию циклопентанового кольца. Изомеризация может сопровождаться либо перегруппировкой алкильных заместителей, либо превращением пятичленных циклоалканов в шестичленные:



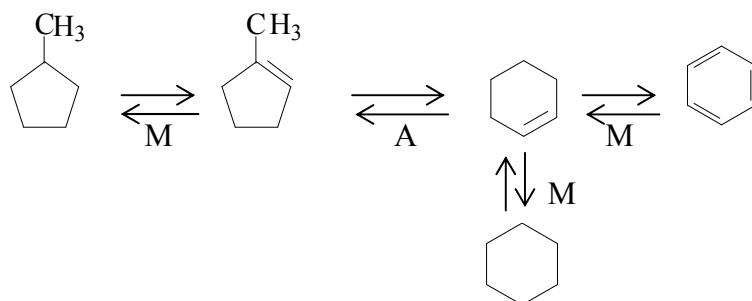
Дегидроизомеризация. Преимущественно расширение циклопентанового цикла происходит за счет метиленовой, а не метильной группы:



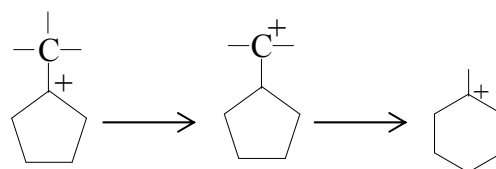
Существует определенная взаимосвязь между расположением алкильных групп в исходных алкилциклопентанах и получаемых ароматических углеводородах. Так, из 1,3-метилалкилциклопентанов получают главным образом *мета*-замещенные, а из 1,2-метилалкилциклопентанов - *орто*-замещенные бензола:



Дегидроизомеризация метилциклопентана может быть представлена следующим образом:

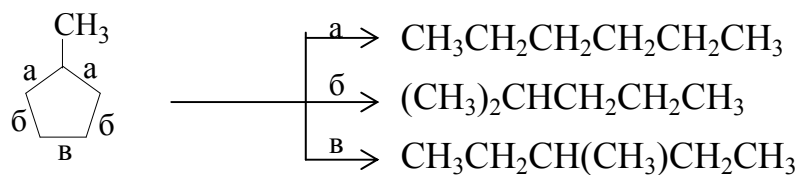


Кислотно-катализируемая лимитирующая стадия реакции происходит по карбокатионному механизму:

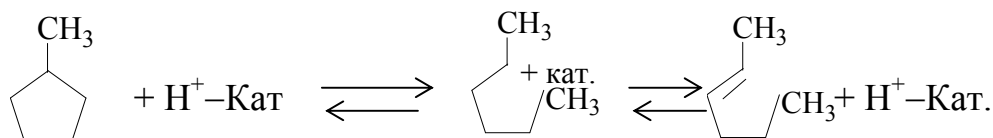


Реакции раскрытия цикла. Реакция гидрогенолиза протекает в присутствии платиновых катализаторов риформинга и сопровождается разрывом связей С—С и образованием связей С—Н. При гидрогенолизе пятичленных циклоалканов на платиновых катализаторах может происходить разрыв раз-

личных связей пятичленного цикла. Так, в случае метилциклопентана образуются *n*-гексан, 2-метил- и 3-метилпентены:



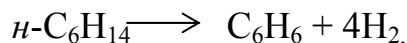
Кислотно-катализируемая реакция раскрытия пятичленного цикла может быть описана следующей схемой:



Раскрытие цикла метилциклопентана происходит в результате прямого протонирования циклической структуры на кислотных участках катализатора. Сначала образуется вторичный ациклический карбокатион, который затем, в результате отщепления протона, превращается в гексен.

Превращения алканов

Реакции дегидроциклизации. При C_6 -дегидроциклизации² предельных углеводородов происходит образование как ароматических углеводородов:



так и циклопентанов:

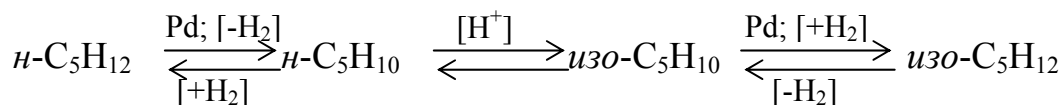


В условиях каталитического риформинга C_5 -дегидроциклизация³ ведет и к превращению алканов в углеводороды, так как образующиеся алкилциклопентаны подвергаются дегидроизомеризации.

² C_6 -Дегидроциклизация (Каталитическая циклизация, ароматизация) – превращения алканов, содержащих более пяти атомов углерода, в ароматические соединения при 300-310 °С на платиновом угле (Б.А. Казанский, А.Ф. Платэ, 1936 г.).

³ C_5 -Дегидроциклизация – превращения алканов с образованием циклопентановых углеводородов (Б.А. Казанский и сотр., 1954 г.).

Реакции изомеризации. Изомеризация алканов на бифункционльных катализаторах риформинга протекает по механизму, который предусматривает участие в реакции как металлических, так и кислотных центров катализатора. Схему изомеризации можно представить следующим образом:



Содержание платины в пределах 0,1-1,0% не оказывает влияния на скорость изомеризации, в то же время изменение кислотности катализатора зна-

чительно влияет на реакцию. Так, катализатор, не промотированный фтором, и, следовательно, практически не обладающий кислотными центрами, не проявляет активности при изомеризации насыщенных углеводородов.

Гидрогенолиз и гидрокрекинг. При гидрогенолизе и гидрокрекинге насыщенных углеводородов образуются более низкомолекулярные углеводороды. Однако, если реакцию гидрогенолиза катализируют металлические центры катализатора риформинга, то расщепление углеводородов при гидрокрекинге происходит на кислотных центрах.

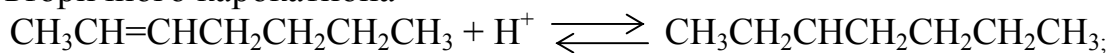
При гидрогенолизе может происходить разрыв любых связей С—С. Содержание метана в продуктах реакции значительно возрастает с увеличением степени разветвления углеводородов.

Гидрокрекинг предельных углеводородов протекает более избирательно: метан образуется в весьма малых количествах, а следовательно, периферийные связи С—С молекул почти не расщепляются.

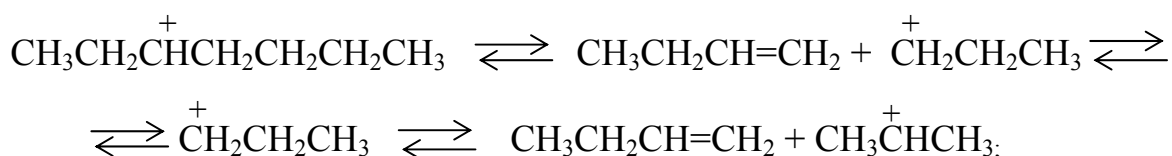
Гидрокрекинг насыщенных углеводородов на катализаторах риформинга протекает на бифункциональных центрах. Гидрокрекинг, например *n*-гептана, включает следующие стадии:

- дегидрирование *n*-алканов в *n*-олефин на металлических центрах катализатора;

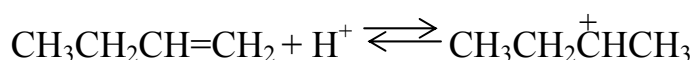
- адсорбцию *n*-олефина на кислотных центрах катализатора с образованием вторичного карбкатиона



- превращение вторичного карбкатиона в более стабильный третичный карбкатион либо крекинг с образованием меньшего по размеру иона и олефина



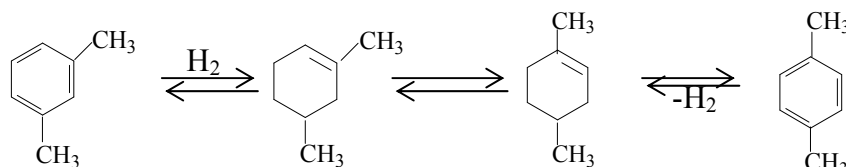
- изомеризацию *n*-олефина в *изо*-олефин



Превращения ароматических углеводородов

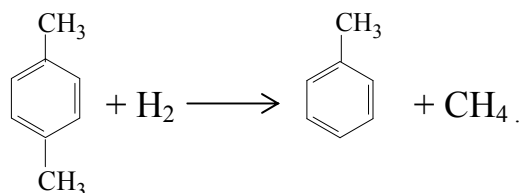
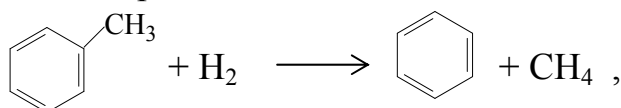
Ароматические углеводороды (арены), содержащиеся в сырье и образующиеся в процессе каталитического риформинга, подвергаются дальнейшим превращениям, главным образом изомеризацию и деалкилирование.

Реакции изомеризации. Ксилолы подвергаются изомеризации в условиях каталитического риформинга на бифункциональном платиновом катализаторе с образованием наряду с небольшим количеством нафтенов равновесной смеси изомеров ксилола. Изомеризация ксилолов включает следующие стадии: гидрирование в соответствующий шестичленный циклоолефин, изомеризацию циклоолефина по карбокатионному механизму, дегидрирование образовавшегося углеводорода в другой изомер ксилола:

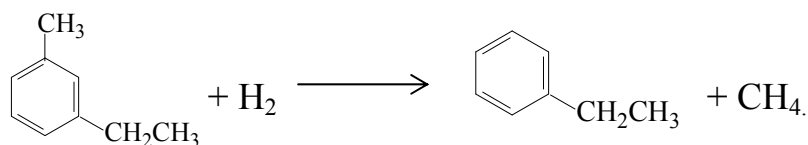
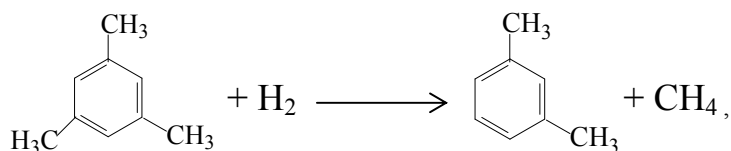


Аналогичным образом изомеризуются и другие полиалкилбензолы.

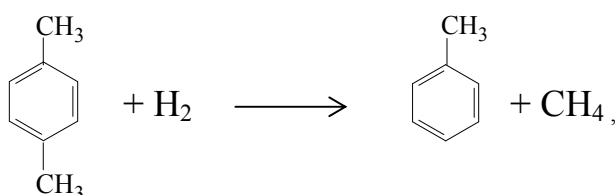
Реакции деалкилирования. В процессе каталитического риформинга на катализаторе Pt/Al₂O₃ толуол и изомеры ксилолы подвергаются гидродеалкилированию с образованием соответственно бензола и толуола:

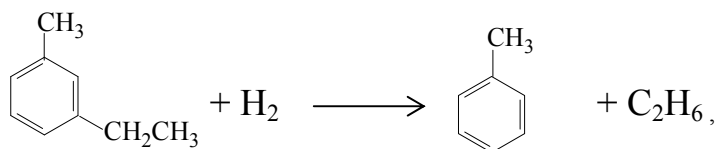


Ароматические углеводороды C₈ могут получаться в результате гидродеалкилирования триметилбензолов и метилэтилбензолов:



Толуол может быть получен как из ксилолов, так и из метилэтилбензолов:





Гидродеалкилирование толуола и этилбензола приводит к образованию бензола.

1.2.3. Гидрокрекинг

Крекинг (от англ. “cracking” – расщепление) - высокотемпературная переработка нефти и ее фракций с целью получения продуктов меньшей молекулярной массы: моторных топлив, смазочных масел, а также сырья для химической и нефтехимической промышленности.

Современные нефтеперерабатывающие заводы включают гидрогенизационные установки для очистки нефтяных фракций (гидроочистка бензиновых фракций для процесса риформинга, гидроочистка реактивных и дизельных топлив, гидроочистка вакуумных дистиллятов, используемых в качестве сырья каталитического крекинга, гидрообессеривание мазутов) с целью получения жидких и газообразных продуктов, и для переработки тяжелых нефтяных фракций (остатков атмосферной и вакуумной перегонки нефти) с целью получения жидких и газообразных продуктов (гидрокрекинг).

Гидрокрекинг позволяет вырабатывать продукты широкого ассортимента из любого нефтяного сырья: бензины, реактивные и дизельные топлива, базовые масла. Одну и ту же установку гидрокрекинга можно настраивать на преимущественный выход какого-либо целевого нефтепродукта посредством небольших изменений условий протекания процесса. Как правило, гидрокрекинг и каталитический крекинг с "кипящим слоем" катализатора работают в тандеме. Установки каталитического крекинга вырабатывают продукты, содержащие преимущественно ароматические углеводороды, которые являются почти идеальным сырьем для установок гидрокрекинга.

В настоящее время промышленное распространение получили преимущественно процессы с применением стационарного катализатора.

В зависимости от давления, применяемого в процессе, различают глубокий гидрокрекинг – при давлении ~ 15 МПа и легкий гидрокрекинг - при давлении 5-7 МПа. Последний применяют в основном для переработки дистиллятного сырья.

Сырье и целевые продукты

Для гидрокрекинга используют самое разнообразное сырье - от дистиллятных фракций до мазутов и гудронов. Однако в случае гудронов предварительно осуществляют специальную подготовку сырья: деметаллизацию или деасфальтизацию⁴. Для получения бензинов, реактивных и дизельных

топлив в качестве сырья широко используют вакуумные газойли. Содержание вакуумных газойлей в нефти составляет 23-30% ,а в мазуте - 40-60%.

Основными реакциями, протекающими при гидрокрекинге, являются гидрирование ароматических углеводородов, а также расщепление алканов и циклоалканов. Эти реакции определяют выход легкокипящих фракций (бензина, реактивное и дизельное топливо) и содержание в этих фракциях ароматических углеводородов. При гидрокрекинге, кроме того, протекают реакции превращения гетероорганических соединений: реакции гидрирования, расщепления, изомеризации, деалкилирования и др. Наиболее реакционноспособными являются сернистые и азотистые соединения: степень их превращения близка к 100%. Так же высока степень превращения полициклических ароматических углеводородов - 95-99%. При ужесточении процесса гидрокрекинга глубокое превращение претерпевают также циклические углеводороды: при объемной скорости $0,56 \text{ ч}^{-1}$ степень превращения алициклических углеводородов составляет 77%, а полициклических – более 80%.

Наиболее эффективно подвергаются гидрированию, глубина которого возрастает с увеличением продолжительности реакции при гидрокрекинге на цеолитсодержащих катализаторах, полициклические ароматические углеводороды. С увеличением продолжительности реакции выход моноциклических аренов уменьшается, а алканов возрастает, причем алканов нормального строения образуется почти в 2 раза больше, чем *изо*-структур, хотя продукты гидрокрекинга характеризуются высоким содержанием *изо*-алкановых углеводородов: соотношение между содержанием углеводородов *изо*- и нормального строения составляет 1,5-2.

4 Деасфальтизация – извлечение из остаточных продуктов дистилляции нефти (мазут, гудрон) растворенных и диспергированных в них высокомолекулярных смолисто-асфальтовых веществ. Наибольшее распространение получила деасфальтизация с использованием легких органических растворителей (жидкий пропан, бутан или фракция C_5).

Общие сведения о технологии процесса

В зависимости от состава сырья и направленности процесса используют разные варианты технологических схем, различающихся по числу ступеней, условиям проведения реакции и аппаратурному оформлению. Для переработки легких вакуумных газойлей можно применять одноступенчатый процесс. При переработке тяжелых сернистых вакуумных газойлей для достижения высоких степеней превращения сырья используют двухступенчатый процесс.

В промышленности применяют :

- гидрокрекинг нефтяных фракций с целью получения моторных и реактивных топлив, основных компонентов смазочных масел, а также сырья для нефтехимии;

- гидрокрекинг бензинов и средних дистиллятов с целью получения сырья для нефтехимических процессов;
- гидрокрекинг атмосферных и вакуумных газойлей для получения моторных и реактивных топлив;
- гидрокрекинг тяжелых нефтяных фракций для получения реактивных и дизельных топлив, смазочных масел и котельных топлив;
- селективный гидрокрекинг бензинов, реактивных и дизельных топлив для снижения температуры застывания и уменьшения содержания ароматических углеводородов;
- гидрокрекинг масляных фракций для снижения температуры застывания, повышения индекса вязкости и улучшения их стабильности.

Процесс гидрокрекинга осуществляют при давлениях от 5 до 30 МПа. Высокие давления используют при переработке тяжелых остаточных нефтяных фракций, а также при переработке фракций термических процессов переработки нефти.

Широкое распространение получил процесс переработки вакуумных газойлей в бензиновые фракции и реактивные топлива при давлении 15 МПа.

В промышленности в основном применяется технология двухступенчатого гидрокрекинга. Осуществить гидрокрекинг в одноступенчатом процессе достаточно сложно, так как трудно совместить в одном катализаторе максимальную гидрирующую, расщепляющую, обессеривающую и деазотирующую способность. Разделение свойств полифункционального катализатора позволяет провести подготовку сырья в мягких условиях, существенно улучшить условия работы и действие основного катализатора гидрокрекинга.

На первой ступени гидрокрекинга происходит гидроочистка сырья от гетероорганических соединений и полициклических ароматических углеводородов. На второй – осуществляется собственно гидрокрекинг.

Ниже представлены материальный баланс и состав продуктов, получаемых в одноступенчатом процессе гидрокрекинга вакуумного газойля на цеолитсодержащем никельмолибденовом катализаторе при 678-683 К:

Показатель	Дизельный вариант	Реактивный вариант
Объемная скорость, ч ⁻¹	0,7	0,56
Поступило, %		
сырье	100,0	100,0
водород	3,3	3,4
Рециркулят	51,0	42,7
Всего	154,3	146,1
Получено, %		
углеводородные газы	7,4	8,4
сероводород + аммиак	1,8	1,8
бензин	24,0	39,9
целевое топливо	69,1	52,3
остаток	51,0	42,7

	потери	1,0	1,0
Всего		154,3	146,1
		Целевой продукт	
		477-600 К	440-533 К
Температура застывания, К		237	209
Содержание ароматических углеводородов, %		-	10,0
Цетановое число		48	-
Плотность, кг/м ³		848	866

На рис. 1.4 представлена технологическая схема двухступенчатого гидрокрекинга.

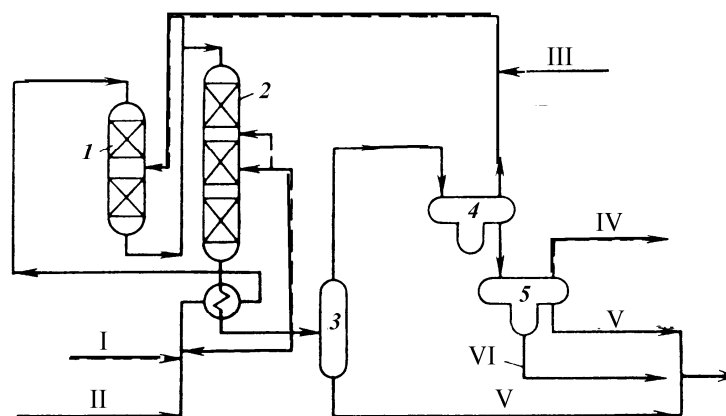


Рис. 1.4. Принципиальная технологическая схема установки гидрокрекинга фирм "Юникал" и ЮОП

1, 2 – реакторы; 3, 4, 5 - сепараторы высокого и низкого давления.

Потоки: I – сырье; II – рециркулят; III – водород; IV – газы дросселирования; V – продукт на ректификацию; VI – "кислая" вода

Сырье нагревается в теплообменнике и печи, смешивается с циркулирующим водородсодержащим газом и пропускается через реактор 1 для очистки от серы, азота, и частично от ароматических углеводородов, после чего газо-сырьевая смесь вместе с добавочным количеством водорода направляют во второй реактор, 2, для контакта с катализатором гидрокрекинга. Продукты, выходящие из второго реактора, отдают тепло сырьевой смеси и поступают в сепараторы высокого и низкого давления 3-5 и далее на фракционирование.

Катализаторами первой ступени являются обычные катализаторы деароматизации нефтепродуктов, которые применяются для гидрирования ароматических углеводородов. В промышленности используют катализаторы на основе металлов восьмой группы Периодической системы на носителе, оксидные и сульфидные Ni(Co) - Mo(W)-системы.

Катализаторы первого типа – металлы VIII группы на носителе - являются наиболее активными катализаторами гидродеароматизации, однако они очень чувствительны к отравляющему действию соединений серы.

Отравление Ni-, Pt-, Pd-катализаторов в процессе гидрирования нефтяного сырья обусловлено превращением металлической фазы в сульфидную, удельная гидрирующая активность которой на один-два порядка ниже. Для сохранения высокой гидрирующей активности катализатора увеличивают дисперсность активного металла, вводят в катализатор поглотители серы, легируют металлы добавками металлов IV, VI и VII групп Периодической системы (Sn, Re, Ge, Ti). В результате катализаторы – металлы платиновой группы на носителе - сохраняют активность даже при содержании в сырье серы 0,5-0,8%. Для металлов VIII группы этот прием менее эффективен. Современные катализаторы гидроочистки вакуумных газойлей на первой ступени гидрокрекинга являются смешанными оксидосульфидными системами на основе Co, Ni, Mo или W. Как правило, эти катализаторы синтезируют в оксидной форме, однако перед применением их сульфидируют и в период стабильной работы они функционируют в виде сульфидной формы, гидрирующая активность которой зависит от типа исходного соединения Mo или W, используемого в синтезе, типа носителя, соотношения Ni (Co)/Mo (W).

Собственно катализаторы гидрокрекинга – катализаторы второй ступени - включают:

кислотный компонент (аморфный или кристаллический алюмосиликат, обеспечивающий расщепляющую и изомеризующую функции катализатора); металл или несколько металлов в восстановленной, оксидной или сульфидной форме, обеспечивающих гидрирующую и расщепляющую функции; связующее, обеспечивающее механическую прочность и оказывающее влияние на формирование пористой структуры катализатора.

Для гидрокрекинга вакуумного сырья применяют катализаторы двух типов: аморфные (оксидосульфидные или металлосиликатные) и цеолитсодержащие. Как правило, катализаторы содержат в качестве гидрирующих добавок Ni(Co) и Mo(W).

Активность и селективность катализаторов гидрокрекинга в значительной степени зависит от наличия в сырье серо- и азотсодержащих соединений, а также асфальтенов. Отравление металлосодержащих катализаторов серосодержащими соединениями происходит в результате их прочной хемосорбции активным металлом. Активность металла уменьшается преимущественно вследствие блокировки активной поверхности катализатора молекулами хемосорбированного серосодержащего соединения.

Азотсодержащие соединения дезактивируют катализаторы гидрогенизационных процессов в большей степени, чем сернистые, вследствие того, что они обладают ярко выраженными электронодонорными свойствами. С азотсодержащими соединениями химически связаны и некоторые металлы, содержащиеся в нефтях. Так, в порфириновых комплексах с азотом связаны ванадий и никель. В остатках атмосферной перегонки нефти, являющихся сырьем для гидрогенизационной переработки, металлы содержатся в количе-

стве 10-1000 г/т в зависимости от типа нефти и содержания смол и асфальтенов.

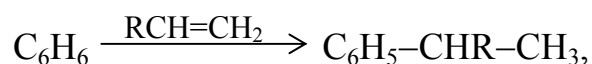
Для снижения отрицательного влияния серо- и азотсодержащих соединений на активность катализатора в процессе гидрокрекинга эти соединения предварительно удаляют из сырья.

В нефтях кроме ванадия и никеля присутствуют также натрий, кальций, магний, железо, и некоторые другие металлы. Содержание металлов в виде порфириновых комплексов не превышает 25% от общего содержания металлов в мазуте.

1.2.4. Алкилирование

Алкилированием называют процессы введения алкильных групп в молекулы органических и некоторых неорганических веществ. Эти реакции имеют большое практическое значение для синтеза алкилароматических соединений, *изо*-алканов, аминов, меркаптанов и сульфидов и др.

Наиболее распространенным процессом нефтехимического синтеза является каталитическое алкилирование бензола олефинами:



что определяется высоким спросом на алкилароматические углеводороды - сырье в производстве синтетических каучуков, пластических масс, синтетических волокон и др.

Реакция алкилирования бензола алкилхлоридами в присутствии безводного хлорида алюминия впервые была осуществлена в 1877 г. Ш. Фриделем и Д. Крафтсом. В 1878 г. М. Бальсон получил этилбензол алкилированием бензола этиленом в присутствии AlCl_3 .

Схема процесса серноокислотного алкилирования приведена на рис. 1.5.

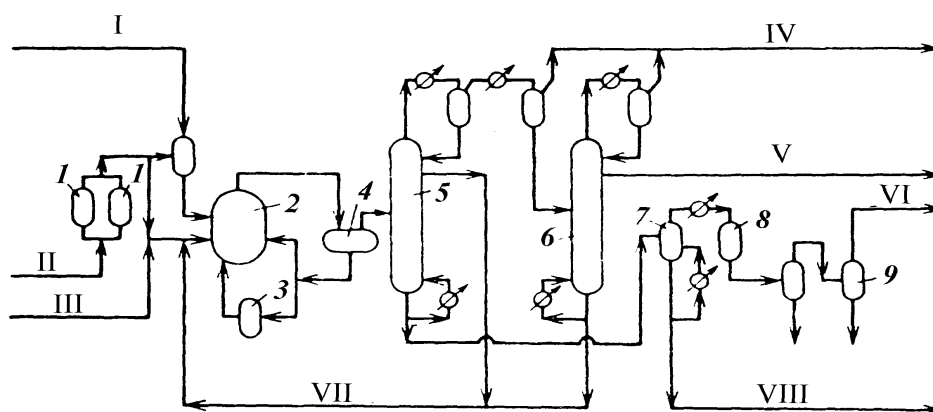


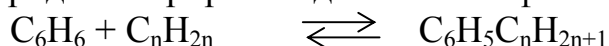
Рис. 1.5. Принципиальная технологическая схема процесса сернокислотного алкилирования

1 - осушитель; 2 - реактор; 3 - регенератор катализатора; 4 - декантатор; 5 - колонна деизобутанизации; 6 - депропанизатор; 7 - колонна ректификации алкилата-сырца; 8 - колонна нейтрализации; 9 - промывная колонна.

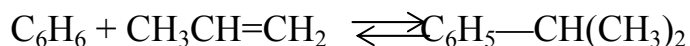
Потоки: I – свежий катализатор; II – изобутан; III – этилен; IV – топливные газы; V – сжиженные газы; VI – товарный алкилат; VII – изобутан в рецикл; VIII – тяжелая фракция в рецикл

Процесс алкилирования был внедрен в промышленность в конце 1920-х годов в связи с разработкой термического крекинга, в ходе которого получают нестабильные бензины. В качестве ингибиторов окисления этих бензинов с успехом использовали алкилированные фенолы. Промышленное производство этилбензола было организовано в 1936 г. П.Г. Сергеев, Р.Ю. Удрис, Б.Д. Кружалов и М.С. Немцов в 1942 г. разработали технологию процесса получения ацетона и фенола из бензола и пропилена через изопропилбензол (кумол). Позже П.Г. Сергеев в г. Дзержинске создал производство кумола. Впоследствии интерес к производству алкилбензолов продолжал возрастать. Например, из этилбензола получают стирол, из диалкилбензолов - фенол, ацетон, α -метилстирол, терефталевую кислоту и фталевый ангидрид.

В зависимости от типа связи, образующейся при алкилировании, различают алкилирование по атому углерода, алкилирование по атомам кислорода, серы, азота, кремния, свинца, алюминия. В качестве алкилирующих агентов используют олефины, хлорсодержащие соединения с подвижным атомом хлора, спирты, простые и сложные эфиры. Наиболее важное промышленное значение имеет алкилирование ароматических соединений и насыщенных углеводородов хлорпроизводными и олефинами:



Кумол получают алкилированием бензола пропиленом:



Кумол используется в основном в производстве фенола и ацетона. В относительно небольших количествах кумол расходуется на производство α -метилстирола – сомономера при получении некоторых синтетических каучуков.

1.2.5. Изомеризация алканов

В связи с запрещением применения тетраэтилсвинца и необходимостью снижения содержания ароматических углеводородов изыскивают новые возможности по созданию высокооктановых компонентов. Одним из таких путей является создание установок по изомеризации насыщенных ациклических углеводородов.

Изомеризация алканов C_4 - C_6 проводится для получения из узкой бензиновой фракции высокооктанового компонента бензиновых топлив. В легкой прямогонной фракции, выделяемой на установках вторичной перегонки бензинов, содержится до 45% *n*-пентана. Октановое число по моторному методу – ~70 пунктов. В результате изомеризации пентан более чем наполовину превращается в изопентан и октановое число повышается до 80 пунктов. Реакция изомеризации обратима. Максимальный выход изомерных соединений зависит от природы применяемого катализатора, давления и температуры процесса.

Высокотемпературный процесс изомеризации осуществляют при 573-673 К на бифункциональных катализаторах - платине или палладии на оксиде алюминия. Для предотвращения разложения углеводородов и отложения кокса процесс ведут в присутствии водорода при давлении 3-4 МПа. Степень превращения сырья в этом процессе составляет 50-55%. При рециркуляции изомеризата выход изопентана в расчете на превращенный *n*-пентан составляет 96%.

1.3. СТРУКТУРА СОВРЕМЕННОГО НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА

Важнейшими задачами нефтеперерабатывающей промышленности являются обеспечение сырьем нефтехимических производств и производство моторных топлив.

Решение этих двух задач сопровождается все более активной интеграцией нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Это связано с двумя причинами:

1. Современные установки получения этилена – наиболее крупнотоннажного продукта нефтехимии - рассчитаны на переработку жидкого сырья, включая газойль. При этом образуется большое

число побочных продуктов, многие из которых являются потенциальными компонентами моторных и котельных топлив, использовать которые успешнее могут классические нефтяные компании. Таких примеров достаточно много.

2. Современные установки производства основных нефтехимических продуктов отличаются огромной мощностью, чрезвычайно сложной технологией и требуют огромных капиталовложений.

Указанные обстоятельства обусловили высокие темпы химизации нефтеперерабатывающей промышленности.

Вероятно, нефтеперерабатывающие компании в будущем ограничатся производством основных нефтехимических продуктов, включая многотоннажные производства термопластов. Все это привело к созданию в последние годы новой формы нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) – заводов химического профиля, на которых наряду с топливом получают значительное количество нефтехимической продукции, главным образом олефинов и ароматических соединений.

Следующим обстоятельством, активно влияющим на структуру современных НПЗ, являются жесткие требования к качеству моторных топлив в законодательствах многих стран мира. Совокупность новых требований к качественному составу автомобильных бензинов определила понятие "экологически чистые" автобензины, получившие название "реформулированные бензины". Нормативы реформулированных автобензинов следующие: содержание серы в % (мас.) 0,00015–0,005; суммарное содержание ароматических соединений 25-30%, в том числе бензола не более 1%; содержание кислорода – не менее 2,5%. Все более жесткие требования к чувствительности (разность между октановыми числами по исследовательскому и моторному методам) бензинов вызовут значительное сокращение использования бензинов каталитического крекинга, так как содержание ароматических углеводородов в бензинах каталитического крекинга составляет 30-40%, а олефиновых углеводородов – 25-40%. Также будет сокращаться вклад бензинов-рафинатов и пиробензинов.

Преимущественное развитие получают процессы алкилирования, изомеризации, а также синтез метил-*трет*-бутилового эфира или других кислородсодержащих высокооктановых компонентов бензина.

В структуре современного НПЗ главное место принадлежит установкам каталитического крекинга, которые в перспективе будут применять микросферический катализатор, работающий на тяжелом нефтяном сырье. В качестве катализаторов в таких процессах используют высококремнеземные цеолиты ZSM, сверхкремнеземные цеолиты LZ-210 или ультрастабильные цеолиты Y. Установки каталитического крекинга будут производить не только бензин, но углеводороды C₃-C₅.

На НПЗ заметную роль играют процессы алкилирования и изомеризации. Полученные в этих процессах продукты характеризуются низкой лету-

чество, практически не содержат олефиновых и ароматических углеводородов, но обладают высоким октановым числом.

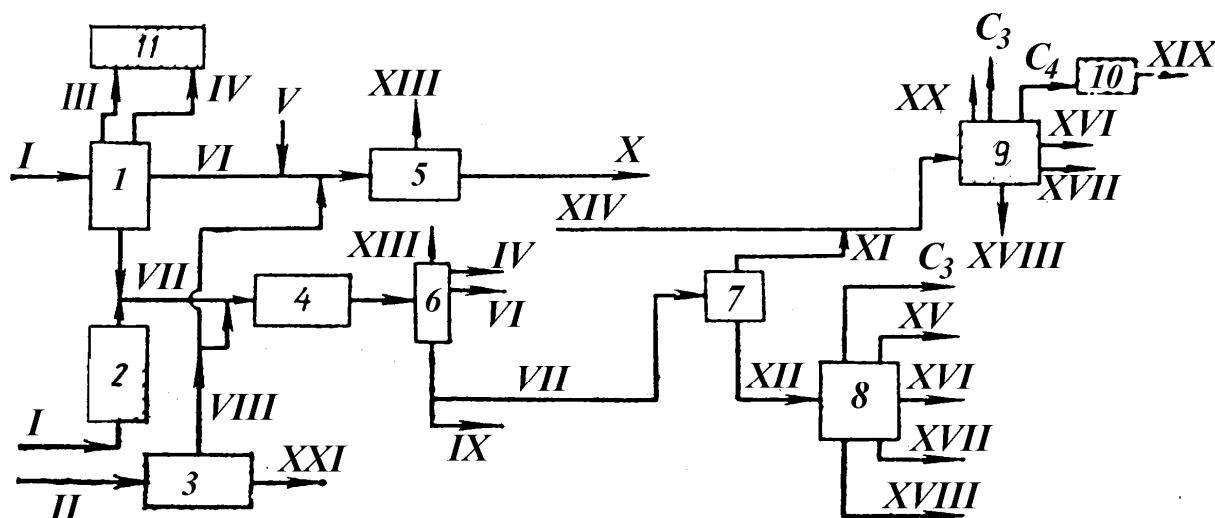


Рис. 1.6. Схема НПЗ в г. Суини (США) после реконструкции

1, 2 — атмосферная перегонка суммарной мощностью 8,8 млн. т/год; 3 — очистка водорода; 4 — прямое гидрообессеривание мазута; 5 — гидроочистка средних дистиллятов; 6 — фракционирование; 7 — вакуумная перегонка; 8 — каталитический крекинг остатков (процесс «Эйч-о-си» фирмы «Келлог» мощностью 2,5 млн. т/год); 9 — каталитический крекинг газойля; 10 — алкилирование; 11 — C_5 -изомеризация, каталитический риформинг и др.;

Потоки: I — нефть; II — водородосодержащий газ с установок пиролиза (с соседнего завода), риформинга, гидроочистки, гидрообессеривания и др.; III — фракция C_5 и легче; IV — нафта; V — средние дистилляты с установки атмосферной перегонки 2; VI — средние дистилляты; VII — мазут (Н.К. 616 К); VIII — очищенный водород (97,5% H_2); IX — нефтезаводское топливо; X — печное топливо; XI — вакуумный газойль; XII — гудрон; XIII — газ; XIV — тяжелый атмосферный газойль; XV — бутан-бутиленовая фракция; XVI — бензин каталитического крекинга; XVII — легкий газойль каталитического крекинга; XVIII — декантированный газойль каталитического крекинга; XIX — алкилат; XX — дымовые газы; XXI — топливный газ.

Все большее распространение получает гидрогенизационная переработка нефтяных остатков с использованием нескольких слоев катализатора, каждый из которых ответственен за определенную функцию: гидрообессеривание, гидродеазотирование, гидродеметаллизацию.

В процессе гидрокрекинга по бензиновому варианту для повышения выхода бензина разработаны новые цеолитсодержащие молекулярные сита, включающие кремний, алюминий и фосфор. При добавлении такого сита в количестве 7,5% к традиционному катализатору выход бензина увеличивается с 38 до 87% при октановом числе 88 по исследовательскому методу.

На рис. 1.6 представлена схема НПЗ и структура нефтепродуктов, что типично для современного завода с углубленной переработкой нефти. На таком НПЗ осуществляется практически безостановочная переработка нефти.

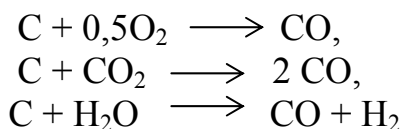
Глава 2

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ И ГАЗА

2.1. ГАЗИФИКАЦИЯ УГЛЯ

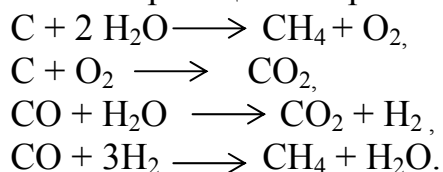
Газификация угля представляет собой процесс превращения каменного или бурого угля с помощью газифицирующих агентов в смесь газов: оксида и диоксида углерода, водорода, метана, водяного пара и азота. В качестве газифицирующих агентов обычно используют воздух, кислород, водяной пар, диоксид углерода и водород, а также смеси этих веществ.

Образующийся при газификации угля метан применяется как заменитель природного газа, а смесь CO и H₂ (синтез-газ) с разным соотношением компонентов используется во многих последующих синтезах. Основными реакциями при газификации являются реакции неполного окисления углерода органической массы:



Эти реакции описывают гетерогенные превращения угля с образованием газообразных продуктов. Следует учитывать, что первичные продукты газификации, например CO₂, могут реагировать с углеродом угля. Из твердого топлива также получают продукты его термического разложения: диоксид углерода, воду, водород и продукты полукоксования (углеводороды), которые в свою очередь могут взаимодействовать с раскаленным углеродом.

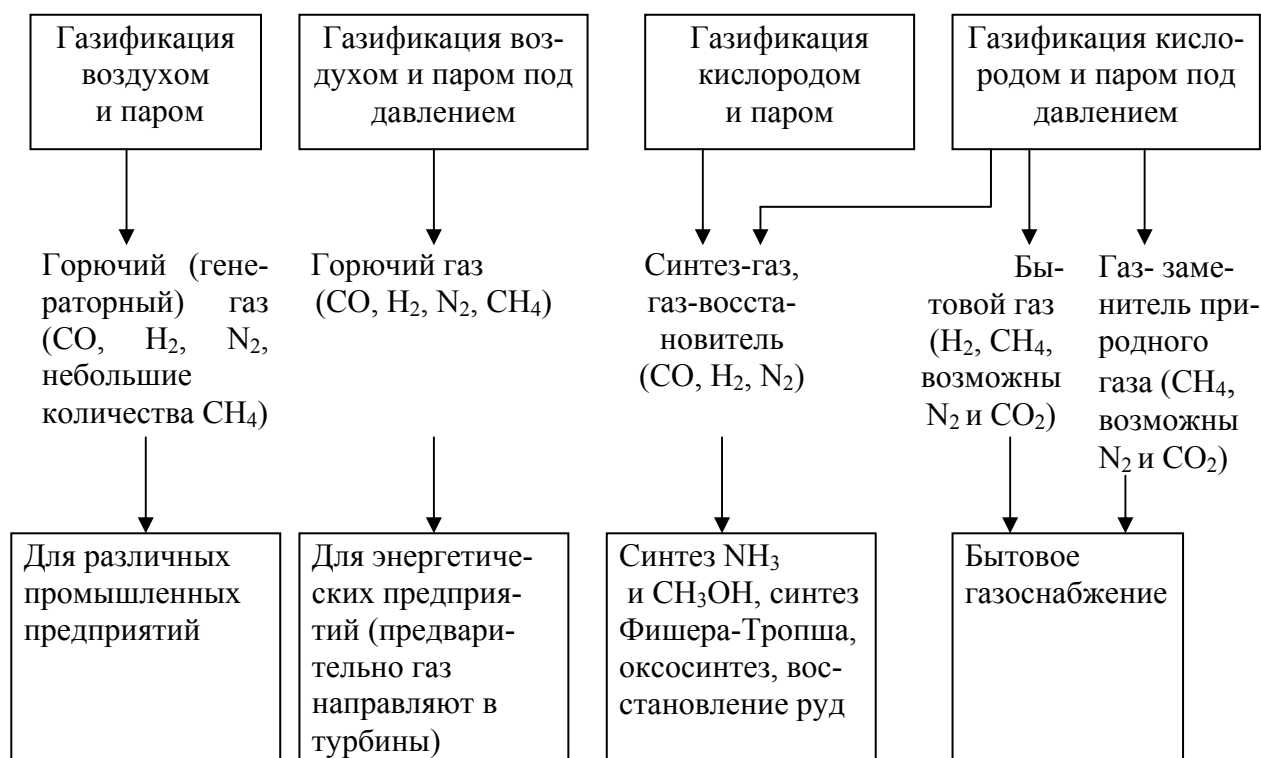
Наряду с описанными реакциями происходят вторичные превращения :



Реакции газификации протекают со скоростью, приемлемой для технических целей, только при таких высоких температурах, при которых образование высших углеводородов практически исключается. Серу, находящуюся в твердом топливе в связанном состоянии и являющуюся нежелательной примесью, переводят в сероводород и сероуглерод.

Основные газифицирующие агенты, состав образующихся продуктов, а также возможное применение полученных газовых смесей приведены на схеме 2.1.

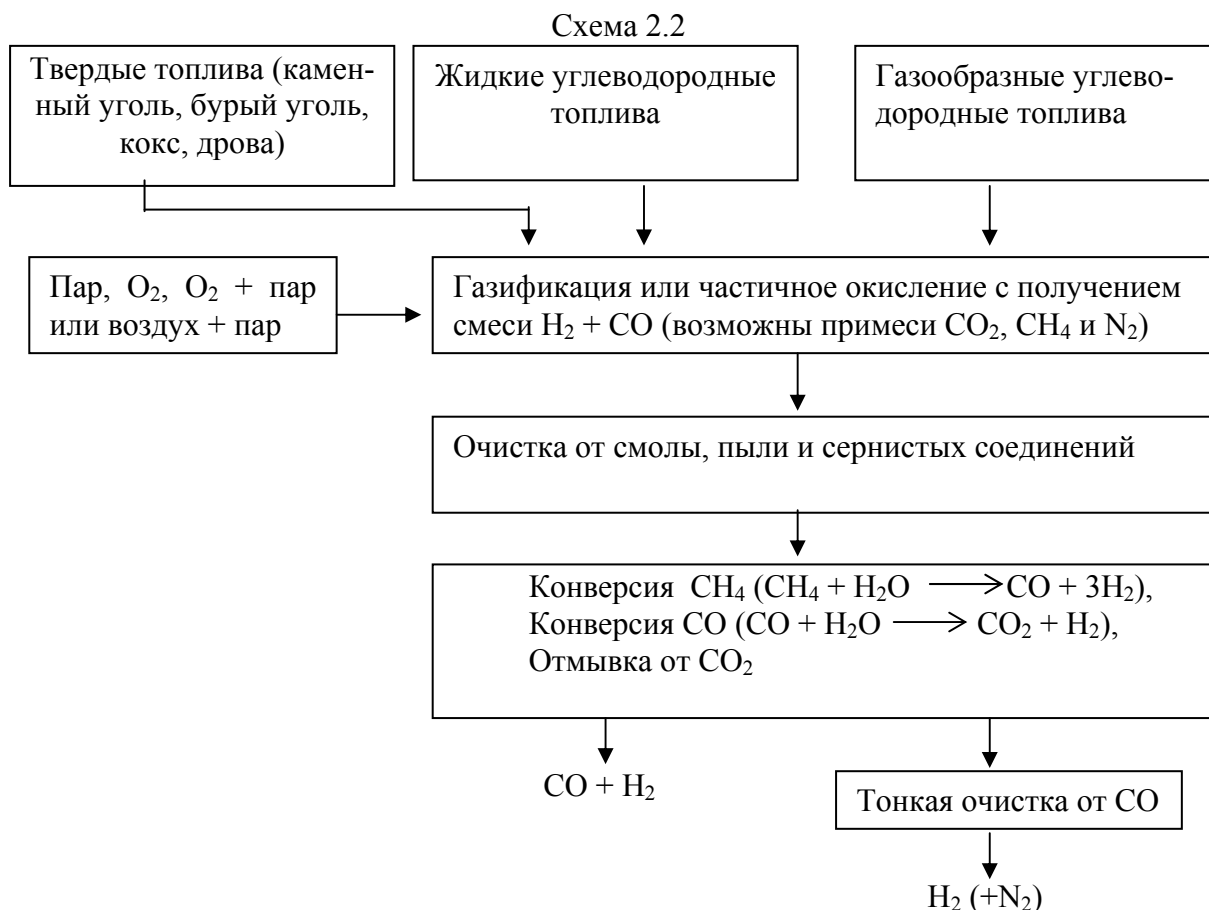
Схема 2.1



Газификация угля является процессом эндотермическим. По способу подвода тепла различают процессы автотермические, при которых тепло, необходимое для газификации, получают путем сжигания части введенного топлива в присутствии кислородсодержащих газифицирующих агентов, и аллотермические, при которых требуемое тепло подводится извне с помощью твердого или газообразного теплоносителя.

Первые процессы газификации угля, разработка которых была начата в США в 1950-х годах, предназначались в основном для получения газа, способного заменить природный газ. В связи с этим первичный сырой газ должен был содержать возможно больше метана и не содержать нежелательные продукты полукоксования угля: масла, смолы, фенолы. Для производства синтез-газа, используемого в производстве аммиака и метанола, в оксосинтезе или в синтезе Фишера-Тропша, напротив, необходимо поддерживать определенные соотношения CO:H₂ и H₂:N₂, что достигается не только подбором условий процесса, но и выбором состава газифицирующего агента: он в основном должен состоять из кислорода и водяного пара.

Другая важная характеристика процесса - температура газификации. Она зависит от состава газифицируемого сырья, типа реактора и других параметров. Ниже представлена блок-схема производства синтез-газа (схема 2.2).



В основу классификации способов газификации могут быть положены различные принципы. По состоянию топлива в газогенераторе различают способ газификации в неподвижном слое или в медленно опускающемся слое твердого топлива, газификацию в "кипящем слое", газификацию в потоке пылевидного топлива. Другая классификация основана на различии способов подвода тепла к реактору газификации. По этой классификации различают процессы автотермические и аллотермические.

Важной характеристикой этих способов является также размер частиц угля. Если перерабатывают мелкозернистый или пылевидный уголь, процессы систематизируют по принципу организации потока. Такие угли газифицируют при подаче в одном направлении и угля, и газообразного газифицирующего агента. Это техническое решение имеет ряд преимуществ по сравнению с процессами газификации в неподвижном слое:

- более низкую стоимость мелкозернистого топлива по сравнению с кусковым;
- возможность применения сырья любой степени газификации, прежде всего любой спекаемости;
- отсутствие побочных продуктов - смолы, масла, фенолов и др.

Если газификацию проводят при повышенном давлении, значение этих факторов еще более возрастает, так как производительность генератора увеличивается пропорционально давлению.

2.1.1. Автотермические процессы

Автотермические способы газификации, широко используемые в промышленности, проводятся в стационарном и "кипящем слое", в потоке пылевидного топлива.

Газификация кускового топлива в стационарном слое является самым старым способом производства газа: смесь воздуха и водяного пара в качестве газифицирующего агента применили впервые примерно 150 лет назад.

Газификацию, как правило, проводят в цилиндрической шахте, оборудованной вращающейся решеткой. В этом случае топливо, подаваемое сверху, газифицируется газообразным агентом, поступающим к нему противотоком. Уголь сначала подсушивают и затем газифицируют при температуре выше 1273 К. Зола удаляют снизу с помощью вращающейся решетки. Если в качестве газифицирующего агента применяют кислород и водяной пар, можно установить такую температуру, при которой зола удаляется в жидком состоянии.

На рис. 2.3 представлены газогенераторы трех различных типов для газификации угля в стационарном слое. Агрегаты различаются конструкцией отдельных узлов, например решетки, систем шлюзования угля и распределения угля по сечению.

Генераторы с вращающейся решеткой (рис. 2.3, а, б) благодаря простейшей конструкции наиболее пригодны для газификации кокса. Обычно промышленные генераторы имеют диаметр до 5 м при высоте слоя топлива 1,3-1,8 м. В непрерывном производстве при использовании воздуха, обогащенного кислородом, и водяного пара, получают низкокалорийный газ (теплотворная способность 5,2 кДж/м³) следующего состава (в % (об.)):

CO	27,8	CO ₂	3,6
H ₂	12,4	N ₂	56,0

Генераторы с жидким шлакоудалением (рис. 2.3, в) не имеют решеток. Шахта цилиндрической формы к низу переходит в конус и оканчивается цилиндрической частью, в которой и собирается жидкий шлак. Обычно в качестве сырья используют кокс. Смесь водяного пара и кислорода или осушенного воздуха, которую применяют в качестве газифицирующего агента, предварительно перемешивают и с помощью форсунок, равномерно распределенных по окружности, вводят поверх слоя шлака. Шлак периодически удаляют через выпускное отверстие. Температура выходящего газа (если в процессе используют смесь кислорода и водяного пара) составляет 623-673 К. Производительность процесса при газификации доменного кокса кислоро-

дом - $\sim 15000 \text{ м}^3/\text{ч}$, теплотворная способность $11,8 \text{ МДж}/\text{м}^3$. Газ имеет следующий состав (в % (об.)):

CO.....	64,6	CO ₂	5,7
H ₂	28,7	N ₂	1,0

Расход кислорода в газогенераторе составляет $0,25 \text{ м}^3/\text{м}^3$ неочищенного синтез-газа, а расход пара - $0,3 \text{ кг}/\text{м}^3$.

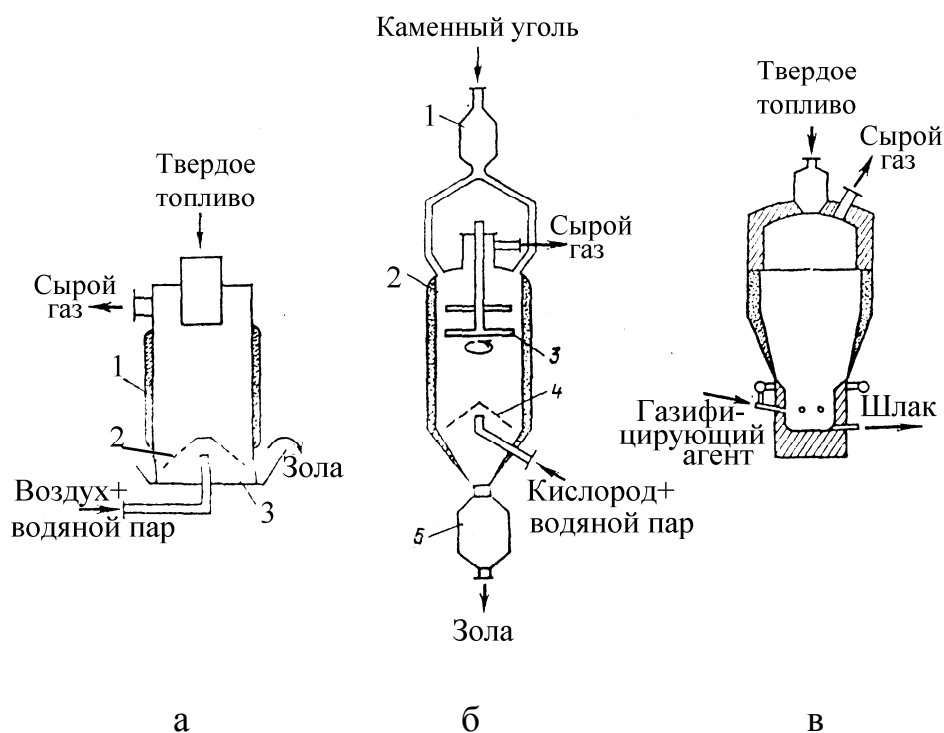


Рис. 2.3. Газогенераторы с вращающейся решеткой (а, б) и жидким шлакоудалением (в)

- а - 1 - водяная охлаждающая рубашка; 2 - вращающаяся решетка; 3 - чаша для золы;
 б - 1 - шлюз; 2 - водяная рубашка; 3 - мешалка, охлаждаемая водой; 4 - вращающаяся решетка; 5 - чаша для золы

В промышленности реализован также процесс газификации угля смесью кислорода и водяных паров под давлением при удалении золы в твердом состоянии. Газификацию осуществляют при давлении 3 МПа парокислородной смесью, подаваемой в реактор через вращающуюся колосниковую решетку. Частицы угля размером преимущественно 5-30 мм загружают через шлюзовую емкость в генератор, в котором уголь с помощью распределителя насыпается равномерно по всему сечению шахты.

Широкое применение в промышленности нашли также газогенераторы со стационарным слоем и жидким шлакоудалением. Такие реакторы разработали немецкая фирма "Лурги" (рис. 2.4) и позднее английская фирма "Газ Коунсил"(рис. 2.5). Протекающие в верхней части реактора реакции анало-

гичны газификации под давлением с сухим удалением золы. Поэтому на рисунке 2.5 изображена только нижняя часть генератора.

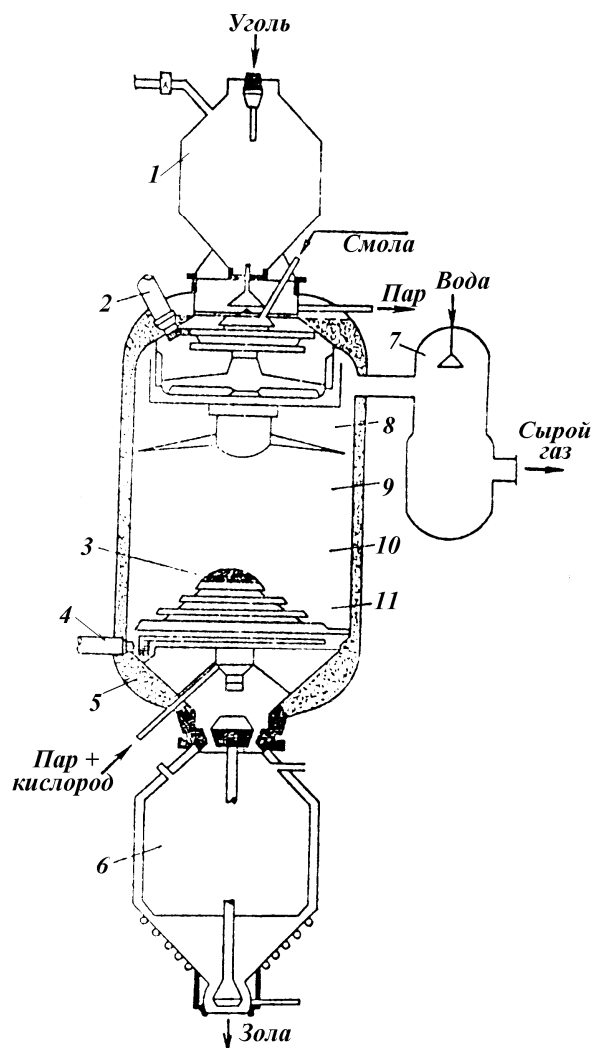


Рис. 2.4. Генератор для газификации угля в стационарном слое под давлением по способу "Лурги"

1 - шлюзовая емкость для угля; 2 - привод питателя; 3 - решетка; 4 - привод решетки; 5 - водяная рубашка; 6 - шлюзовая емкость для золы; 7 - скруббер-холодильник; 8 - зона сушки; 9 - зона термического разложения; 10 - зона газификации; 11 - зона горения

В этом случае газифицирующим агентом является кислород со столь небольшим количеством пара, что зола остается жидкой. Жидкий шлак собирается в днище ванны газогенератора и находится там до момента поворота кислородно-газовой горелки в сторону отверстия в днище ванны. При этом давление понижается и шлак переходит в "закалочную" камеру, в которой осуществляется его гранулирование в воде. Гранулы периодически выгружают через шлюзовую емкость, работающую под давлением.

Этот способ эффективен для получения синтез-газа, причем соотношение $\text{CO}:\text{H}_2$ в газе можно изменять в широком интервале. Процесс осуществляют при давлении свыше 2,0 МПа.

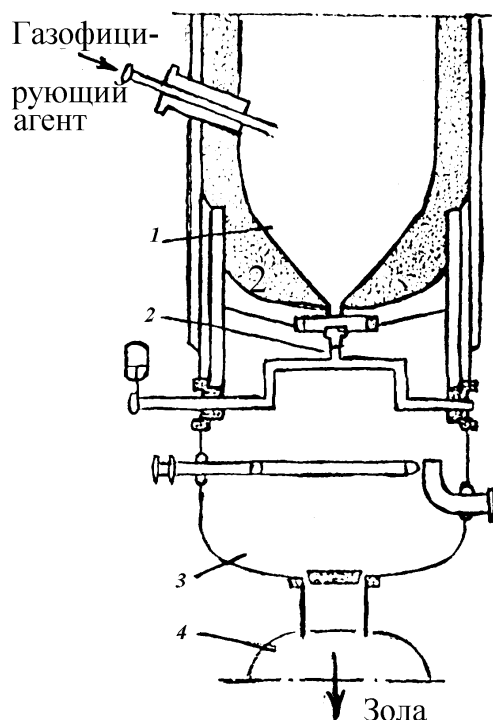


Рис. 2.5. Газогенератор под давлением с жидким шлакоудалением

1 - под; 2 - поворачивающаяся горелка; 3 - "закалочная" камера; 4 - шлюзовая емкость для золы

В газогенераторе со стационарным слоем под давлением и с жидким шлакоудалением обычно получают газ следующего состава (в % (об)):

CO	58,0	CH ₄	9,1
H ₂	25,6	N ₂	1,0
CO ₂	6,3		

2.1.2. Газификация в "кипящем слое" Получение оксида углерода

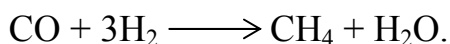
Наибольшее распространение в промышленности получил процесс газификации мелкозернистого угля в "кипящем слое", разработанный фирмой "Винклер". По этому способу во время Второй мировой войны производили большую часть синтез-газа, использовавшегося в синтезе Фишера-Тропша.

Дробленый и подсушенный уголь вводят шнеком в "кипящий слой" газогенератора. Зола, температура плавления которой должна быть выше температуры газификации, выводят снизу через футерованную шахту. Полученный синтез-газ для удаления основной части захваченной им пыли повторно газифицируют в верхней части газогенератора, а затем подвергают обработке в котле-утилизаторе, мультициклоне, конденсаторе-холодильнике и каплеуловителе. Степень газификации углерода достигает 90%. Ниже приведен состав сырого газа (в % (об.)).

CO.....	30-50	CH ₄	1-2
---------	-------	-----------------------	-----

H ₂	35-46	N ₂	0,5-1,5
CO ₂	13-25		

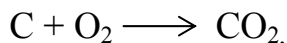
Как и в процессе получения водорода риформингом метана, оксид углерода синтез-газа, полученного газификацией угля в присутствии катализаторов, превращают по реакции с водяным паром в диоксид углерода и водород. Это позволяет, с одной стороны, получить больше водорода, а с другой - вместо CO удалять из реакционной смеси CO₂, что значительно проще. Технически не имеет смысла добиваться полного удаления CO путем конверсии. Для решения этой задачи обычно применяют метанирование на гетерогенном катализаторе:



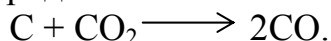
Образующийся метан при последующем использовании водорода проявляет себя как инертный газ.

Оксид углерода наряду с применением в составе синтез-газа необходим для карбонилирования олефинов в присутствии карбониллов металлов до ненасыщенных карбоновых кислот и их производных (синтез Реппе) или для карбонилирования олефинов в присутствии кислотных катализаторов в производстве карбоновых кислот разветвленного строения (реакция Коха).

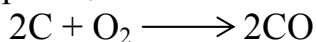
Широко распространенный способ получения CO базируется на прямом окислении углерода. Превращение достаточно чистого углерода в виде кокса в присутствии кислорода приводит сначала к образованию диоксида углерода



который при высоких температурах, низком давлении и в присутствии избытка углерода в дальнейшем реагирует с ним с образованием преимущественно оксида углерода



Суммарная реакция неполного окисления углерода



свидетельствует о сильно экзотермическом характере процесса, что всегда создает трудности при отводе тепла и регулировании температуры реактора. В связи с этим газификацию проводят в присутствии водяного пара или вместо чистого кислорода применяют воздух. В этом случае получают так называемый генераторный газ, содержащий наряду с оксидом углерода небольшое количество диоксида углерода и 65-70% азота.

Превращение диоксида углерода в оксид углерода осуществляют при температурах 1173-1573 К в зависимости от скорости потока.

В полученном оксиде углерода в качестве примесей могут находиться следующие соединения: водород, диоксид углерода, метан, азот, кислород, аргон, пары воды, насыщенные и ненасыщенные углеводороды, сернистые соединения, оксиды азота и ацетилен. Требования к чистоте оксида углерода определяются типом процесса, в котором он используется. Как правило, сер-

нистые соединения, пары воды и ацетилен могут отравлять катализатор, поэтому при использовании в каталитических процессах их следует удалять.

Азот, аргон и метан нужно удалять, прежде всего, в тех случаях, если их применяют в процессах, в которых применяется рециркуляция непревращенного сырья, и поэтому "инертны" могут накапливаться. Для удаления сернистых соединений, ацетилена и азота используют специальные физические и химические методы очистки. Диоксид углерода и воду удаляют путем адсорбции и абсорбции. В итоге задача получения чистого оксида углерода из газовой смеси, содержащей CO, H₂ и CH₄, может быть решена двумя различными путями: низкотемпературным разделением компонентов в жидкой фазе путем конденсации и селективной абсорбцией оксида углерода. Сжижение оксида углерода и метана начинается в зависимости от давления в области от 173 до 93 К. Путем разделения газовой и жидкой фаз и последующей дистилляции жидкой фазы получают чистые CH₄ и CO. Глубокое охлаждение газа осуществляется холодом, получаемым за счет эффекта Джоуля-Томпсона и расширения газа.

Выделение CO селективной абсорбцией реализовано в промышленности в трех вариантах: меднощелочной промывкой, формиатной промывкой и с помощью процесса "Косорб" (фирма "Теннеко").

При медно-щелочной промывке оксид углерода связывается с медным комплексом, находящимся в аммиачном растворе. Последующим нагреванием оксид углерода снова переводится в газообразное состояние.

Извлечение оксида углерода с помощью формиатной промывки осуществляют при давлении 17-35 МПа. Оксид углерода связывается метилатом натрия в метанольном растворе и при нагревании при давлении 2 МПа снова переходит в газообразное состояние.

Иногда оксид углерода связывают медноалюминийхлоридным комплексом. Образующийся аддукт стабилен в растворе толуола, а при нагревании в вакууме полностью отдает оксид углерода.

2.1.3. Гидрогенизация угля

Для получения ценных химических соединений из угля используют процессы термической обработки (полукоксование, коксование) или термической обработки в присутствии водорода под давлением (гидрогенизация).

Термическое разложение угля сопровождается образованием кокса, смолы и газов (главным образом метан). Смолы полукоксования каменных углей в основном содержат ароматические соединения. Смолы полукоксования бурых углей наряду с ароматическими соединениями содержат также значительное количество насыщенных циклоалканов и алканов. Кокс является целевым продуктом полукоксования. При термической переработке угля в присутствии водорода можно почти полностью перевести органическую массу угля в жидкие и газообразные углеводороды.

Таким образом, гидрогенизация углей может применяться для получения не только моторных и авиационных топлив, но и основного нефтехимического сырья.

Гидрогенизационное сжижение угля - сложный процесс, включающий, с одной стороны разукрупнение структуры органической массы угля с разрывом наименее прочных валентных связей под действием температуры, а с другой - гидрирование разорванных и ненасыщенных связей. Использование водорода необходимо как для увеличения соотношения Н:С в продуктах за счет прямого гидрирования, так и для стабилизации продуктов деструкции элиминированных макромолекул.

Реализация процесса гидрогенизации угля под относительно невысоким давлением - до 10 МПа - возможна с применением донор-пастообразователя водорода нефтяного или угольного происхождения и использованием эффективных катализаторов.

Одной из главных проблем при сжижении угля является оптимизация процесса передачи водорода от доноров-пастообразователей к угольному веществу. Существует оптимальная степень насыщенности водородом молекул доноров. Пастообразователь должен содержать на 1-2% водорода больше, чем в продуктах сжижения угля. Введение в структуру доноров различного типа заместителей влияет как на термодинамические, так и на кинетические характеристики. Передача водорода от доноров к переносчикам - молекулам ароматических соединений - протекает ступенчато по свободнорадикальному механизму.

При невысоком давлении (до 10 МПа) использование доноров позволяет углю присоединить не более 1,5% водорода, а для глубокого сжижения угля (90% и более) необходимо присоединить до 3% водорода, что можно осуществить введением его из газовой фазы.

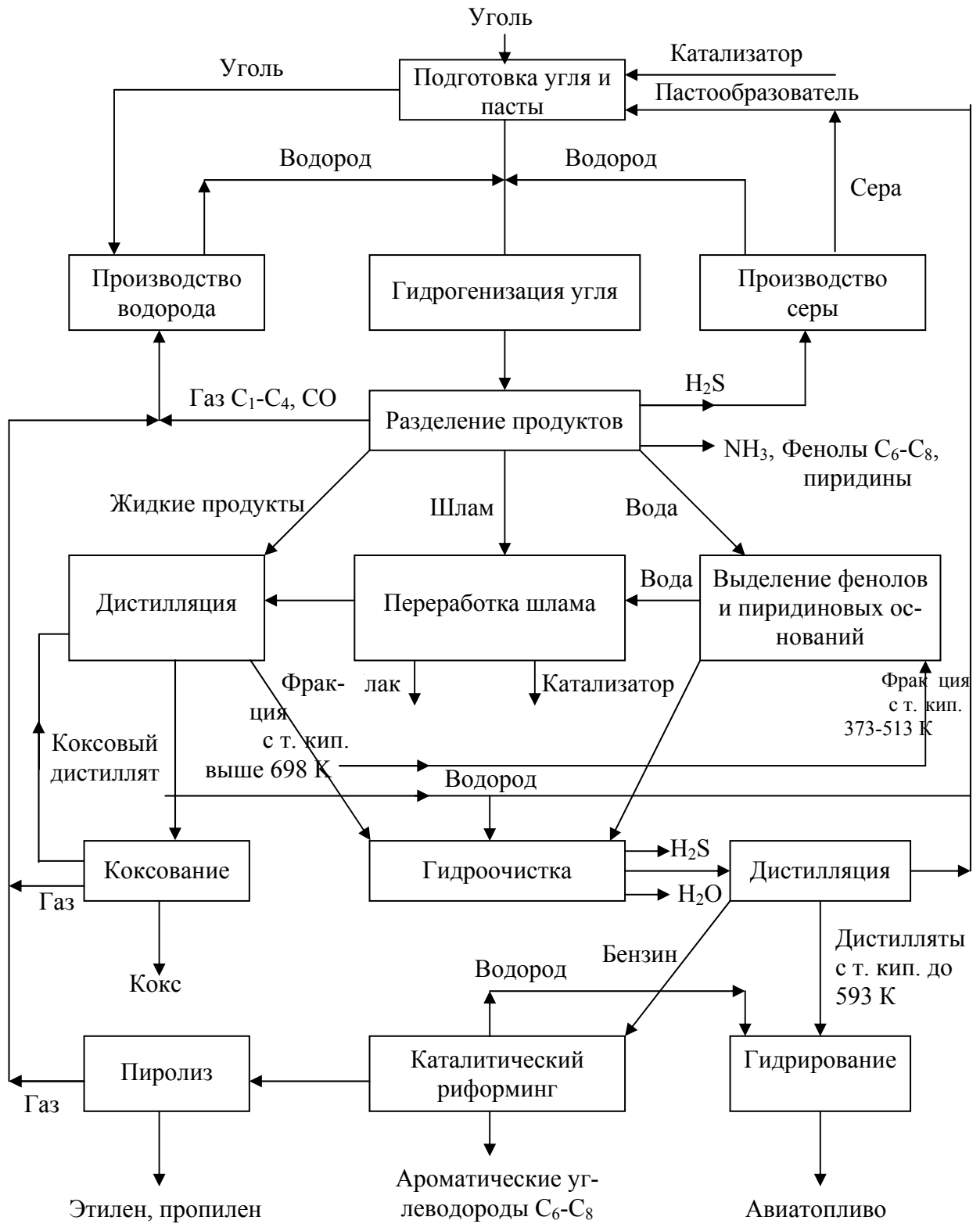
Молибденовый катализатор, применяемый в комбинации с железом и другими элементами, существенно интенсифицирует процесс, увеличивает глубину сжижения угля и уменьшает молекулярную массу продуктов.

Основными первичными продуктами гидрогенизации угля являются гидрогенизат и шлам, содержащий ~ 15% твердых продуктов (зола, непревращенный уголь, катализатор). Газообразные продукты гидрогенизации, содержащие углеводороды C_1-C_4 , аммиак, сероводород, оксиды углерода в смеси с водородом, направляются на очистку методом короткоциклового адсорбции, а газ с 80-85%-м содержанием водорода возвращается в процесс.

При конденсации гидрогенизата отделяется вода, которая содержит растворенный аммиак, сероводород и фенолы (смесь одно- и многоатомных).

Ниже приведена принципиальная схема химической переработки угля (схема 2.3).

Схема 2.3



В водном конденсате содержится 12-14 г/л фенолов следующего состава (в % (мас.):

Фенол.....	7,7	Резоцин.....	30,8
2-Метилфенол.....	0,8	2-Метилрезорцин.....	12,5
3-Метилфенол.....	1,2	4-Метилрезорцин.....	21,8
Ксиленолы.....	0,8	5-Метилрезорцин.....	2,6
Пирокатехин.....	3,1	2,5-Диметилрезорцин.....	5,0
Метилпирокатехины.....	0,9	Прочие двухатомные фенолы....	10,9

Для получения фенолов, ароматических углеводородов и олефинов разработана схема химической переработки продуктов сжижения угля, которая включает: дистилляцию для выделения фракции с т. кип. до 513 К; выделение и переработку сырых фенолов; гидроочистку обесфеноленной широкой фракции с т. кип. до 698 К; дистилляцию гидроочищенного продукта на фракции с т. кип. до 333, 333-453, 453-573 и 573-673 К; гидрокрекинг средних фракций с целью увеличения выхода бензиновых фракций; каталитический риформинг фракций с т. кип. до 453 К; экстракцию ароматических углеводородов; пиролиз бензина-рафината.

При переработке бурого угля Бородинского месторождения Канско-Ачинского угольного бассейна в пересчете на сухую массу угля можно получить следующие соединения (в % мас.):

Фенолы C ₆ -C ₈	1,6
Ароматические углеводороды...	26,3
в том числе:	
бензол.....	2,9
толуол.....	5,6
ксилолы.....	10,4
Олефиновые углеводороды.....	7,2
в том числе:	
этилен.....	3,8
пропилен.....	1,7

Кроме того, можно выделить 14,9% углеводородных газов C₁-C₂; 13,4% – сжиженных углеводородных газов C₃-C₄, а также 0,7% аммиака и 1,6% сероводорода.

2.2. ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ И ПОПУТНЫХ ГАЗОВ И ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Впервые природные газы стали использовать в химической промышленности в 1930 г. Природные горючие газы включают собственно природные газы, попутные газы, выделяемые при добыче нефти, и газы газоконден-

сатных месторождений. Основным компонентом природных газов является метан, содержание которого в зависимости от месторождения может составлять от 70 до 99%. Помимо метана природные газы содержат этан, пропан, бутан, а также небольшие количества азота, диоксида углерода, сероводорода и инертных газов – гелия и аргона.

2.2.1. Переработка природных газов

Химическая переработка природных газов используется для получения широкого ассортимента продуктов: минеральных удобрений, мономеров для пластических масс, синтетических каучуков и волокон, исходных веществ для синтеза органических кислот, спиртов и т.д.

Ценные компоненты природных газов - этан, пропан, бутаны – являются важным сырьем для получения олефиновых мономеров. Этан применяют как сырье для производства этилена, пропан наряду с коммунально-бытовым назначением, - для получения пропилена. Использование для химических целей компонентов природного газа для химических целей позволяет высвободить существенное количество бензиновых фракций.

При пиролизе бутана можно получать этилен и пропилен. При дегидрировании бутана синтезируют бутадиен и другие ценные продукты.

Углеводороды C_2-C_4 выделяют из природных газов сразу при промышленной подготовке, так как при транспортировании под давлением образовавшийся конденсат может забивать трубопроводы. Из инертных примесей особый интерес представляет гелий. До настоящего времени природные газы являются единственным сырьевым источником промышленного производства гелия.

В табл. 2.1 приведены основные продукты, получаемые при переработке природного газа (метан) после удаления газов C_2 .

Основное направление переработки метана - производство синтез-газа, который является промышленным источником получения водорода, а также сырьем в производстве метанола, альдегидов (методом оксосинтеза), углеводородов топливного назначения (способом Фишера-Тропша) и в других процессах.

Таблица 2.1

Основные продукты, получаемые при химической переработке метана

Первичный технологический процесс	Реагенты	Вредные примеси	Основной продукт	Продукты последующей переработки
Термический крекинг	-	-	Ацетилен	Ацетальдегид, винилхлорид, поливинилхлорид

Частичное окисление (неполное)	O ₂	-		Винилацетат, поливинилацетат, поливиниловый спирт
Электрокрекинг	-	-	Ацетилен	Винилацетилен, хлоропрен, полихлоропрен Акрилаты, акриловая кислота и ее производные, полиакрилаты, сополимеры

Окисление	NH ₃ (O ₂)	S, C1	Цианистый водород	Цианамид Акрилонитрил, полиакрилонитрил (волокно). Метилметакрилат
Галогенирование	Cl, Br, I, F	C ₂ -углеводороды	Cl-, Br-, I-, F-производные	Растворители, экстракционные и охлаждающие агенты, аэрозоли. Силиконы, метилцеллюлоза, полиамиды, другие полимеры
Каталитическое превращение	S	C ₄ -углеводороды	Сероуглерод	Ксантогенаты, вязкие пленки и волокна Растворители. Фунгициды, гербициды и др.
Нитрование	HNO ₃	-	Нитросоединения	Нитрометан, растворители
Бактериальное окисление	Воздух, вода, соли	S	Белки	Кормовые продукты
Термический крекинг	Тяжелые масла, O ₂ ,	S	Технический углерод	Пигменты для красителей
Частичное окисление	Воздух		-	Добавки к эластомерам
Катализ в присутствии водяных паров	Воздух	S	Синтез-газ	Метанол. Аммиак. Продукты оксосинтеза
Частичное окисление	Кислород, водяной пар	-	"	Высшие спирты, продукты замещения

2.2.2. Переработка газового конденсата

Наиболее распространенным процессом промышленной подготовки конденсата содержащего природного газа является процесс низкотемпературной сепарации (температура 243 К, давление 7,6 МПа), который позволяет извлечь до 90-95% углеводородов C₅₊. Степень извлечения легких углеводоро-

дов невысока и в среднем составляет: 10-15% (мас.) этана и 30-40% (мас.) пропан-бутановой фракции.

Более глубокое извлечение легких углеводородных газов достигается за счет применения низкотемпературных технологий, включающих ректификацию при пониженных давлениях и температурах (193-213 К). В этом случае степень извлечения легких углеводородных газов и конденсата составляет: 30-50% (мас.) этана, 70-80% (мас.) пропан-бутановой фракции, 99-100% (мас.) C_{5+} .

Выделяемая на установках промышленной подготовки природного газа жидкая фаза – нестабильный конденсат с повышенным содержанием этана, пропана и бутанов – поступает на установки стабилизации конденсата, на которых выделяют метан-этановую фракцию (направляемую в магистральный газопровод), широкую фракцию легких углеводородов и стабильный конденсат (сырье для производства моторных топлив).

2.3. ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

Водород - один из основных химических продуктов нефтепереработки и нефтехимии. Главными его потребителями являются производство аммиака, метанола, процессы гидроочистки нефтяных фракций от сернистых соединений, гидрокрекинга, гидрирования бензола, гидродеалкилирования. Водород используют также в качестве топлива для ракет и в некоторых других процессах. Мировое производство водорода в 1990 г. составило ~ 43 млн т. Значение водорода в различных областях хозяйственной деятельности в настоящее время настолько велико, что прогресс в некоторых отраслях промышленности определяется в основном экономичностью его производства.

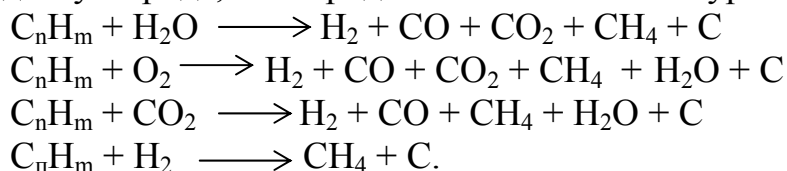
В основе промышленных методов получения водорода лежат реакции окисления углеводородов связанным или свободным кислородом. В промышленности используют следующие методы получения водорода: паровую каталитическую конверсию легких углеводородов с подводом тепла, автотермическую каталитическую конверсию легких углеводородов, высокотемпературную кислородную конверсию различных типов углеводородного сырья различных типов, кислородную или паро-кислородную газификацию твердого топлива, электролиз воды, извлечение водорода из газовых отходов процессов нефтепереработки.

2.3.1. Каталитическая конверсия углеводородов с водяным паром

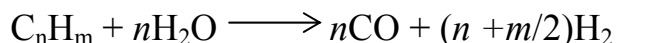
Каталитическая конверсия углеводородов в настоящее время является основным промышленным способом получения водорода.

Кроме природных и попутных нефтяных газов в качестве исходного сырья для его производства используют также коксовый газ и газы переработки нефти.

При повышенных температурах углеводороды реагируют с водяным паром, диоксидом углерода, кислородом в соответствии с уравнениями:



Как правило, конверсия углеводородов протекает в области, в которой образование углерода термодинамически неблагоприятно. При температурах ниже 700 К и повышенных давлениях основными продуктами реакции являются CH_4 и CO_2 . При высоких температурах (выше 1500 К) реакции протекают практически до образования H_2 и CO :

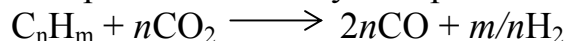


Каталитическую конверсию природного газа или сжиженных газов и бензиновых фракций с температурой кипения до 473 К водяным паром



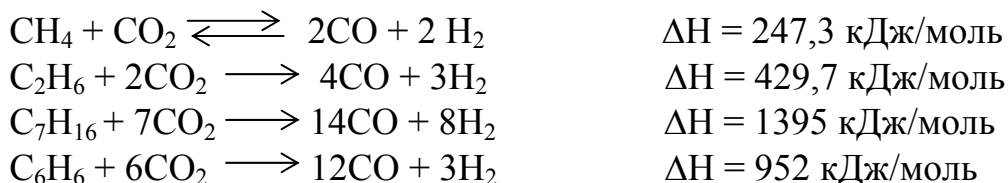
осуществляют под давлением до 4,0 МПа при температуре газа на выходе 1033-1173 К в зависимости от требуемого состава газовой смеси. Смесь углеводородов и паров воды подается в реакционные трубы, находящиеся в топке печи и поглощающие от нее тепло. Процесс проводят на катализаторах Ni/Al_2O_3 .

Для получения газа требуемого состава, например для синтеза метанола, в сырье вводят диоксид углерода и осуществляют процесс пароуглекислотной конверсии. В этом случае протекает также реакция

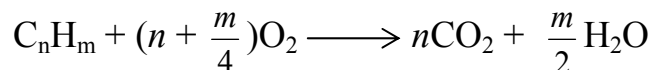
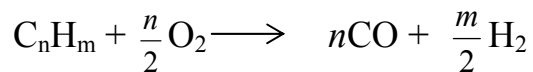


Проведение процесса конверсии метана смесью водяного пара и диоксида углерода позволяет широко варьировать отношение $H_2:CO$ в синтез-газе.

Как и в случае реакций паровой конверсии углеводородов, реакция пароуглекислотной конверсии метана обратима; остальные углеводороды конвертируются полностью:



Для проведения процесса в автотермическом режиме осуществляют паро-кислородную и паро-кислородно-воздушную конверсию углеводородов. При этом протекают также следующие реакции:

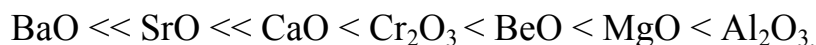


Реакции эти практически необратимы, преобладание одной из них зависит от количества окислителя и параметров процесса. Реакции высоко экзотермичны и могут служить источником энергии для осуществления эндотермических реакций.

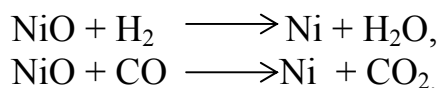
Реакции конверсии углеводородов относятся к гомолитическим, т.е. сопровождающимся разделением электронов в электронных парах молекул. Катализаторами конверсии углеводородов являются *d*-металлы, главным образом VIII Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. Металлы по своей активности в реакции паровой конверсии метана располагаются в следующий ряд:



Благородные металлы обладают высокой активностью, но дороги, и все применяемые в промышленности в настоящее время катализаторы в качестве активного компонента содержат никель. Никелевые катализаторы паровой конверсии готовят обычно двумя способами: нанесением активного компонента на предварительно подготовленный носитель (его многократно пропитывают растворами солей никеля и промоторов) или соосаждением гидроксидов никеля, промоторов и порошкообразного носителя. Для предотвращения рекристаллизации кристаллов никеля на поверхности носителя в состав катализатора вводят промоторы, в качестве которых используют трудновосстановимые оксиды металлов. Эти оксиды проявляют структурирующее действие по отношению к никелю. Эффективность действия промоторов возрастает в ряду:



В свежеприготовленном катализаторе никель находится в форме оксидов, алюминатов и других соединений. Перед началом работы катализатор восстанавливают водородом или оксидом углерода в соответствии со схемой:



В процессе паровой конверсии метана в большинстве случаев фактором, определяющим активность процесса, является подвод тепла через стенку реакционных труб к слою катализатора. Поэтому собственно активность катализатора, как правило, не является лимитирующим фактором.

2.3.2. Каталитическая конверсия оксида углерода

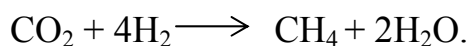
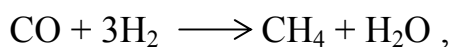
В газах каталитической конверсии углеводородов в зависимости от параметров процесса и сырья содержится 6-25% оксида углерода. В производствах, в которых СО не требуется, в частности в производстве водорода, проводится его конверсия в СО₂ водяным паром. При этом получается дополнительное количество водорода, эквивалентное содержанию в газе СО. Различают среднетемпературную (623-723 К) и низкотемпературную (453-523 К) конверсию.

В первом случае остаточное содержание СО составляет несколько процентов, во втором – доли процента. После адсорбции СО₂ оставшиеся в газе СО и СО₂ удаляют гидрированием на катализаторе при 523-723 К, при этом достигается глубокая очистка от кислородсодержащих соединений.

Во втором случае - для низкотемпературной конверсии - применяют в основном железохромовые катализаторы, активным элементом которых является Fe₃O₄. Добавка оксида хрома замедляет рост кристаллов. Железохромовый катализатор малочувствителен к отравлению сернистыми соединениями, но поглощенная им сера при взаимодействии с водородом образует сероводород, который может вызвать отравление катализатора.

Низкотемпературные катализаторы конверсии СО являются более активными и позволяют проводить конверсию при 453-523 К. Высокая активность обусловлена наличием в них металлической меди (20-50%). Содержащиеся также в катализаторе оксиды цинка и алюминия, а иногда и хрома, стабилизируют свойства активной меди, препятствуя ее спеканию.

Конвертированный газ после низкотемпературной конверсии СО и очистки от СО₂ имеет остаточное содержание СО - 0,2-0,8% и СО₂ - 0,01-0,5% в зависимости от способа очистки. Полная очистка от примесей СО и СО₂ проводится гидрированием их на катализаторе до образования метана и воды:



Недостатком этих катализаторов является образование летучих карбонил никеля - высокотоксичных соединений.

Промышленный никельхромовый катализатор, применяемый для очистки от СО и СО₂, имеет следующие характеристики:

Содержание никеля, % (мас.).....	60-70
Содержание окиси хрома, % (мас.).....	30-35
Содержание графита, % (мас.)	до 5
Пористость, %.....	60-65
Насыпная масса, кг/м ³	1080
Удельная поверхность, м ² /г	170
Поверхность никеля, м ² /г	25

В промышленных условиях одновременно проводится гидрирование и оксида, и диоксида углерода. Гидрирование СО не зависит от концентрации СО₂ в смеси. Напротив, присутствие СО в газе препятствует гидрированию СО₂. Метанирование СО₂ практически прекращается, если концентрация СО в газе превышает 0,0002-0,0003 м³/м³. Таким образом, если на стадии гидрирования подается смесь оксидов, то сначала гидрируется СО и после практически полного завершения реакции начинает гидрироваться СО₂.

Для получения чистого водорода газовая смесь должна быть очищена от диоксида углерода. Для этого применяют абсорбционные и реже адсорбционные способы очистки:

- водную очистку под давлением;
- поглощение СО₂ водными и другими растворами этаноламинов;
- физическую адсорбцию органическими растворителями при комнатной и низкой температуре;
- очистку горячими растворами карбонатов;
- адсорбцию с десорбцией путем сброса давления.

Основной недостаток водной очистки – большой расход электроэнергии вследствие невысокой растворимости СО₂ в воде. Кроме того, после водяной отмывки требуется доочистка газа другими способами, например раствором щелочи.

В настоящее время широкое распространение получили процессы, основанные на хемосорбции едким кали или моноэтаноламином. Их принципиальный недостаток в том, что расход тепла на 1 м³ очищаемого газа значительно увеличивается с повышением концентрации СО₂ в исходном газе. Поэтому на некоторых установках для адсорбции СО₂ применяют органические растворители. В качестве растворителей используют пропиленкарбонат ("Флюор-процесс"), N-метилпирролидон ("пуризол"), диметиловый эфир ("селексол"), метанол ("ректизол").

Все эти способы с успехом могут применяться для очистки газов от СО₂. Но в связи с технологическими особенностями установок паровой конверсии в трубчатых печах и из экономических соображений наиболее широкое распространение в последние 10-15 лет получили процессы очистки от СО₂ растворами моноэтаноламина и едкого кали.

2.3.3. Общие сведения о технологии получения водорода

Наиболее распространенным и экономичным способом получения водорода является паровая каталитическая конверсия легких углеводородов (С₁-С₇) в трубчатых печах. Для получения водорода чистотой 95-98% используют процессы конверсии углеводородов, конверсии СО, отмывки СО₂, метанирования остаточных оксидов углерода. Водород с чистотой 99% синтезируют методом криогенной очистки. Для получения водорода более высокой степени чистоты (99,99%), газ после конверсии подают на адсорбцион-

ную или мембранную очистку, где из него удаляются практически все примеси. Установки всех трех типов широко используют в промышленности.

Мембранная технология получения водорода высокой степени чистоты во многом основана на фундаментальных работах российской школы В.М. Грязнова.

Получение 95-98%-го водорода. В зависимости от дальнейшего использования водород получают под различным давлением: от 1,0 до 4,2 МПа. На рис. 2.7 представлена принципиальная схема типовой водородной установки. Сырье (природный газ или легкие нефтяные фракции) подогревается до 623-673 К в конвективной печи 2 или теплообменнике и поступает в аппараты десульфирования 1. Конвертированный газ из печи 2 охлаждается в печи-утилизаторе 3, где вырабатывается пар требуемых параметров.

После ступеней высокотемпературной и низкотемпературной конверсии CO газ поступает на адсорбцию CO₂ и затем на метанирование остаточных оксидов. В результате получается водород 95-98,5%-й чистоты с содержанием в нем 1-5% метана и следов CO и CO₂.

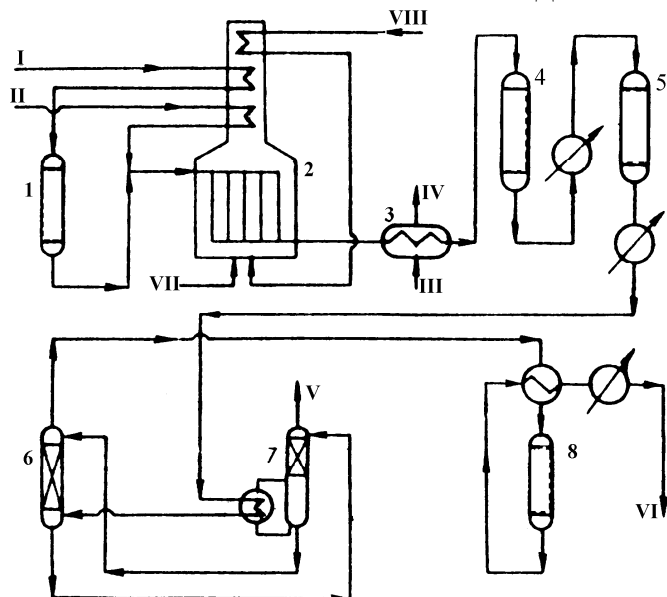


Рис. 2.7. Принципиальная технологическая схема получения 95-98,5%-го водорода

1 - реактор десульфирования; 2 - трубчатая печь конверсии; 3 - котел-утилизатор; 4, 5 - среднетемпературный и низкотемпературный конверторы метана; 6 - абсорбер CO₂; 7 - регенератор; 8 - метанатор.

Потоки: I - углеводородное сырье; II - технологический пар; III - вода; IV - пар высокого давления; V - CO₂; VI - H₂; VII - топливный газ; VIII - воздух

Получение водорода высокой степени чистоты. В настоящее время широкое распро-

странение получили установки для производства водорода высокой степени чистоты на базе паровой конверсии углеводородов и адсорбционного разделения конвертированного газа.

Сырье подогревается, очищают от серы и направляют в печь конверсии, откуда при температуре ~1123 К конвертированный газ поступает в котел-утилизатор, а затем дополнительно охлаждается в теплообменниках и поступает в конвертор CO.

В отличие от предыдущей схемы конверсия CO здесь одноступенчатая. Газовая смесь, содержащая H₂, CO₂, CH₄, H₂O и небольшое количество CO, охлаждается для удаления воды и направляется в адсорбционные аппараты, заполненные цеолитами. Все примеси адсорбируются в одну ступень при температуре окружающей среды. В результате получают водород со степе-

нью чистоты 99,99%. Давление получаемого водорода составляет 1,5-2,0 МПа.

Термоконтактные методы получения водорода. Метод заключается в термическом разложении углеводородного сырья до углерода и водорода при температуре ~ 1573 К на инертной насадке или при 1173-1223 К на катализаторах. Промышленный процесс состоит из двух стадий: на первой стадии протекает распад углеводородов, на второй - сжигание выделившегося кокса. Процесс проводится в периодическом режиме. Широкого распространения он не получил.

Электролиз воды. Это единственный промышленный способ получения водорода, не основанный на использовании углеводородов. Электролиз воды выгодно отличается от других методов получения водорода простотой и надежностью технологической схемы, но он обладает большой энергоемкостью: в современных методах электролиза воды под давлением расходуется 55-65 тыс. кВт·ч электроэнергии на 1 т водорода. Электролиз воды для крупномасштабных производств может быть конкурентоспособным только при наличии дешевой электроэнергии.

Выделение водорода как побочного продукта других реакций. Во многих процессах нефтепереработки и нефтехимии образуются отходящие газы со значительным содержанием водорода.

В процессе каталитического риформинга образуется водород в количестве 0,7-2,3% (мас.) в расчете на превращенное сырье. При производстве ацетилена на 1 т его получается 11 000-14 000 м³ газа, состоящего в основном из оксида углерода и водорода. При производстве этилена получают метанводородную фракцию с содержанием водорода 90-95%.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПО РЕАКЦИЯМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Глава 3

ОЛЕФИНОВЫЕ МОНОМЕРЫ

Олефиновые мономеры применяются для получения полиолефинов, которые занимают доминирующее положение в структуре потребления пластических масс.

Первое место по объему производства среди полиолефинов принадлежит полиэтилену низкой плотности, используемому для изготовления упаковочных материалов, тары, труб, конструкционных деталей. Полиэтилен высокой и средней плотности занимает второе место, из него изготавливают трубы, в том числе крупногабаритные, разного рода емкости, пленки, волокна, электроизоляционные материалы в радиотехнике и т.д. Третье место по объему производства принадлежит полипропилену. Его применяют для изготовления литевых конструкционных деталей, используемых в основном в автомобилестроении, в производстве бытовых приборов, упаковки, а также для выработки волокон и канатов.

Кроме рассмотренных традиционных полиолефинов применяются также гомо- и сополимеры высших (начиная с C_4) олефинов различных типов. Такие полимеры как полиизобутилен, полибутен, поли-4-метилпентен-1 имеют важное промышленное значение, хотя рост производства этих полимеров сдерживается высокой стоимостью мономеров (по сравнению с низшими олефинами).

Изобутилен – широкораспространенный синтетический каучук сам по себе, а сополимер изобутилена с бутадиеном применяется в резиновой и шинной промышленности под названием "бутилкаучук".

Полибутен относится к группе линейных частично кристаллических полиолефинов. Он характеризуется отличным сочетанием прочности, гибкости и стойкости к растрескиванию под напряжением, что позволяет ему иногда конкурировать с такими ведущими полимерами как полиэтилен и полипропилен.

Изотактический полибутен был впервые получен в 1959 г. Дж. Натта. Гомополимер бутена-1, синтезируемый в присутствии каталитических систем

Циглера-Натта, имеет т. пл. 399 К. Сополимеризацией бутена-1 с пропиленом, пентеном-1, 4-метилпентеном получают сополимеры с температурой плавления от 373 до 513 К в зависимости от видов и содержания звеньев сополимера.

Поли-4-метилпентен-1 в некоторых отношениях является уникальным полимером. Применение стереоспецифических металлоорганических катализаторов позволило получить поли-4-метилпентен-1 с т. пл. 513 К. Он обладает самой низкой из полимеров высших олефинов плотностью (83 кг/м^3) и, несмотря на высокую степень кристалличности (до 65%), имеет высокую прозрачность в противоположность полиэтилену и полипропилену (коэффициент светопропускания до 90%). Высокие механические показатели поли-4-метилпентена-1 сохраняются при высоких температурах. Например, при 373 К его механические свойства близки к свойствам полиэтилена низкой плотности при 293 К. По сопротивлению к ударным нагрузкам он превосходит такие прозрачные аморфные пластики, как полистирол и полиметилметакрилат.

Высшие полиолефины используют в различных областях. Так, полибутен применяют в производстве труб, пленок, тары (мешки для упаковки удобрений, реактивов, взрывчатых веществ), деталей электронных приборов, покрытия кабелей, как один из компонентов асфальтовых покрытий и т.д. Поли-4-метилпентен-1 как один из лучших материалов для точного литья используется в электротехнике, электронике (изоляционный материал, корпуса электронных реле и др.), автомобилестроении (светильники), пищевой промышленности (посуда, подносы), медицине (шприцы, ампулы, стерилизуемая посуда), оптике (линзы и другие оптические детали). Модули на основе полволоконных мембран из этого полимера – отличный мембранный разделитель кислорода и азота при комнатной температуре.

Сополимеризацией олефинов между собой, а также с диенами или с гетеросодержащими мономерами можно получать полиолефины с заданными свойствами. Так, сополимеризацией этилена с небольшими количествами пропилена или бутилена можно повысить стойкость к растрескиванию, эластичность и улучшить реологические свойства полиэтилена, сохранив при этом практически весь комплекс остальных свойств. Соплимер этилена и пропилена с добавкой диена представляет собой относительно недорогой каучук, также широко используемый в различных областях. В промышленном масштабе производятся сополимеры этилена с гексеном, с алкилакрилатами и с винилацетатом, сополимеры пропилена с винилхлоридом и многие другие.

3.1. НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ

К низшим олефинам относятся этилен, пропилен и бутены, изобутилен. При нормальных условиях все они являются газами. Показатели основных физических свойств олефинов представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1.
Физические свойства низших олефинов

Олефин	Молекулярная масса	T _{пл} , К	T _{кип} , К	d, г/см ³	T _{кр} , К	P _{кр} , МПа	q, кДж/кг
Этилен (C ₂ H ₄)	28,05	103,8	169,3	1,251	282,9	5,15	47260
Пропилен (C ₂ H ₆)	42,08	87,7	225,3	1,877	364,9	4,68	45880
Бутен-1 (C ₄ H ₈)	56,10	87,6	266,7	2,503	419,2	4,10	45380
<i>цис</i> -Бутен-2	56,10	134,1	276,7	2,503	430,0	4,22	45380
<i>транс</i> -Бутен-2	56,10	167,4	273,9	2,503	428,0	4,22	45380
Изобутилен	56,10	132,6	266,0	2,503	417,7	4,04	45380

Примечание: T_{кр} – критическая температура, P_{кр} – критическое давление, q - теплотворная способность.

Этилен был получен впервые И.Дейманом в 1795 г. путем отщепления воды от этанола концентрированной серной кислотой. Это бесцветный газ с т. кип. 169,3 К.

Пропилен был получен Рейнольдсом спустя 50 лет после открытия этилена. Это также бесцветный горючий газ с едва ощутимым запахом. На организм оказывает наркотическое действие.

Все изомеры бутилена газообразны, но легко сжижаются.

3.1.1. Сырье для производства низших олефинов

В настоящее время в структуре производства этилена 64% приходится на крупнотоннажные установки пиролиза, ~ 17% - на малотоннажные установки газового пиролиза, ~ 11% составляет пиролиз бензина и 8% падает на пиролиз этана.

Важным источником сырья для получения олефинов являются углеводородные газы НПЗ. В табл. 3.2 приведены выход и состав газов в различных процессах переработки нефти.

Таблица 3.2

Выход и состав газов нефтепереработки

Процессы	Выход, % (на сырье)	Содержание, % (мас.)					
		CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	H ₂
Автотермическая	1,7-4,0	-	3,3-11,7	25-51,7	24-48	8,1-20,8	-

газификация							
Термический крекинг	4,0-8,0	0,8-19,5	31,3-41,1	21,3-26,1	8,2-11,1	0,8-2,5	-
Каталитический крекинг	10,0-16,0	0,4-6,4	5,8-9,2	18,4-25,6	42,7-49,8	11,9-21,4	-
Каталитический риформинг	8,0-12,0	12,3-17,4	30-36	29,5-31	5,3-14	0,3-3,5	4-21,0
Вторичная перегонка	1,9-2,8	-	1,1-3,2	27,4-34,6	43,2-47,4	4,8-19,1	-
Коксование	8,0-10,0	35	22	14,5	15	-	-
Гидроочистка	2,0-7,0	30,4	28,5	17,5	10,4	4,6	13,5

Наибольшее количество углеводородов C_2 , являющихся источником получения этилена, содержится в газах термического крекинга – до 41,1% (мас.).

Источником получения пропилена является фракция C_3 , которая содержится в газах первичной перегонки – ~52%, вторичной перегонки - ~ 35% и термического крекинга - ~ 26% (мас.).

Наибольшее количество бутан-бутиленовой фракции содержится в газах каталитического крекинга – до ~ 50%, вторичной перегонки – 47,4%% и авто-термической газификации – до 48% (мас.).

Кроме того, сырьем для получения бутиленов может служить бутан-бутиленовая фракция каталитического риформинга, в которой этилен и пропилен находятся в небольших количествах, а изобутан и *n*-бутан составляют ~ 60%.

В настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах России сырьем для нефтехимии служат в основном газы термического и каталитического крекинга. Суммарный выход газов термического и каталитического крекинга колеблется от 2 до 5% в расчете на перерабатываемую нефть (на нужды нефтехимии в настоящее время идет 45-70% газов термического и каталитического крекинга).

Чтобы увеличить ресурсы углеводородного сырья для НПЗ, используют газы первичной и вторичной перегонки, гидроочистки и других процессов переработки нефти и нефтяных дистиллятов.

В результате компримирования газа первичной перегонки получается ~ 19% сухого газа и 80% конденсата, следующего фракционного состава (в %(мас.)):

C_2H_6	0,7	$n-C_4H_{10}$	28,5
C_3H_8	11,9	C_5 и выше	51,2
изо- C_4H_{10}	7,7		

В табл. 3.3 приведены потенциальные ресурсы углеводородного сырья на НПЗ типовой мощностью 12 млн. т. нефти/год.

Таблица 3.3

Сырьевые ресурсы для производства олефинов

Углеводородное сырье	Выход фракции		
	тыс. т	% (на сырье)	% (на нефть)
Газы первичной перегонки	383	3,2	3,2
"Жирный" газ термокрекинга	520	22,5	4,3
"Жирный" газ каталитического крекинга	193	15,4	1,6
Газы каталитического риформинга	118	5,7	0,99
Газы вторичной перегонки	62,2	2,5	0,52
Газы гидроочистки	1,44	-	-
Пропан-пропиленовая фракция после алкилирования	1,63	1,9	-
Отработанная бутан-бутиленовая фракция после алкилирования	36,2	43,8	0,32
Газ с установки стабилизации	44,6	14,5	0,37
Низшие жидкие углеводороды : в автотермической газификации	31,0	0,50	0,25
с термокрекинга	57,6	2,0	0,48
с риформинга	232,0	14,2	1,9
с установки стабилизации	34,6	11,5	0,29
Всего	1715,3		14,3

Таким образом, потенциальные ресурсы углеводородного сырья на нефтеперерабатывающем заводе составляют ~ 14,3 %.

Одним из основных процессов получения нефтехимического сырья на НПЗ служит каталитический крекинг. В табл. 3.4 приведен материальный баланс этого процесса.

Таблица 3.4

Материальный баланс процесса каталитического крекинга при разных режимах

Компоненты	Выход, % (на сырье)			
	713-723 К	718-723 К	748-753 К	753-758 К
"Жирный" газ	11,0	14,7	18,5	18,5
в том числе олефины	2,34	3,5	4,0	6,1
Бензин	22,5	24,0	24,0	15,5
Легкий газойль	37,5	37,0	32,0	39,9
Тяжелый газойль	25,0	19,0	19,5	20,0

Кокс	4,0	5,3	6,0	6,1
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0

Из таблицы видно, что максимальный выход олефинов может достигать 6,1% (в расчете на переработанное сырье).

В табл. 3.5 приведен состав газа, получаемого в процессе каталитического крекинга.

Таблица 3.5

Состав газа при каталитическом крекинге

Компоненты	713-723 К		748-753 К		718-723 К		753-758 К	
	Выход, % (на газ)	Выход, % (на нефть)	Выход, % (на газ)	Выход, % (на нефть)	Выход, % (на газ)	Выход, % (на нефть)	Выход, % (на газ)	Выход, % (на нефть)
Сероводород	11,6	1,27	8,9	1,6	-	-	3,9	0,7
Водород	0,9	0,1	0,9	0,17	-	-	2,5	0,4
Метан	10,4	1,14	8,7	1,6	7,8	1,2	5,3	1,0
Этан-этилен	9,5	1,04	7,5	1,4	11,3	1,6	11,5	2,1
Пропилен	10,7	1,17	11,3	2,1	12,0	1,8	20,6	3,8
Пропан	10,2	1,12	12,4	2,3	15,9	2,3	11,8	2,2
Бутаны	39,7	6,3	50,3	10,3	43,0	6,0	40,4	8,3
Пентан	10,8	1,19	10,6	1,96	14,8	2,2	10,2	1,8

Из таблицы видно, что содержание этан-этиленовой фракции в газе достигает 11,5% и пропилена - 20,6%, или - в пересчете на переработанную нефть - соответственно 2,1 и 3,8%.

3.1.2. Получение этилена

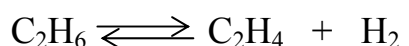
Этилен стал широко использоваться в качестве мономера перед Второй мировой войной в связи с необходимостью получения высококачественного изоляционного материала, способного заменить поливинилхлорид. После разработки метода полимеризации этилена под высоким давлением и изучения диэлектрических свойств получаемого полиэтилена началось его производство сначала в Великобритании, позднее и в других странах.

В настоящее время этилен - важное техническое сырье для производства полиэтилена высокого и низкого давления, этилен-пропиленовых каучуков и сополимеров со стиролом и винилацетатом, а также для производства стирола, этиленоксида и других продуктов.

Основным промышленным методом получения этилена является пиролиз жидких дистиллятов нефти или низших насыщенных углеводородов. Реакция проводится в трубчатых печах при 1023-1173 К и давлении 0,3 МПа. При использовании в качестве сырья прямогонного бензина выход этилена составляет ~ 30%. Одновременно с этиленом образуется также значительное количество жидких углеводородов, в том числе ароматических. При пиролизе газойля выход этилена составляет 15-25%. Наибольший выход этилена - до 50% - достигается при использовании в качестве сырья легких насыщенных углеводородов: этана, пропана, бутана. Пиролиз проводят в присутствии водяного пара. (см. раздел 1.1.5).

Высокотемпературное дегидрирование этана

Дегидрирование этана проводят при температуре ~ 1173 К и ~0,05 МПа. Катализатором процесса служит металлический никель (5%) на оксиде хрома (95%):



Этан используют в смеси с азотом. Газ, выходящий из реактора, содержит ~33% этилена, небольшое количество ароматических углеводородов и 0,3% ацетилен.

По другому способу этилен получают парциальным окислением этана воздухом при 1073-1123 К. Предварительно этан нагревают до 923 К, а кислород - до 823 К, затем их смешивают в камере смешения в отношении 3:1. Из камеры смешения они с большой скоростью поступают в основной аппарат - камеру сжигания, которая заполнена кольцами Рашига. Благодаря небольшому времени контактирования образование углерода и формальдегида сводится к минимуму. Отходящий из камеры сжигания газ, содержит примерно: 33% (об.) этилена, 26% водорода, 14% этана, 11,5% оксида углерода, 7,5% метана, 4,2% азота и небольшое количество пропана, диоксида углерода и кислорода. Выход этилена составляет ~80% от теоретического.

Этот способ не нашел широкого промышленного применения.

Синтез этилена из метана

Сокращение добычи нефти в ближайшие годы и одновременное увеличение выработки моторного топлива (в перспективе) неизбежно приведет к уменьшению количества нефтяных фракций, используемых для нужд нефтехимической промышленности. Для компенсации сокращения традиционной сырьевой базы необходимо искать альтернативные виды сырья. Одним из таких источников является природный газ.

Получение этилена из метана может осуществляться тремя путями: через синтез-газ, через метанол и прямой димеризацией метана в этилен.

Преобразование метана в этилен даже при очень высоких температурах ограничивается установлением термодинамического равновесия реакции. Значительные степени конверсии достигаются только при проведении реакции с участием окислителей. Использование окислителя, в свою очередь, затрудняет подбор катализатора для этой реакции, так как катализатор, эффективно активируя метан, должен одновременно слабо активировать кислород, чтобы предотвратить глубокое окисление метана. Это обстоятельство не позволяет применять для данной реакции такие эффективные катализаторы активации углеводов, как, например, металлы платиновой группы.

Во избежание этой сложности, процесс проводят в две стадии: на первой - чистый метан димеризуют с использованием кислорода катализатора, а на второй - катализатор реокисляют кислородсодержащим газом. Разработаны двухстадийный периодический и одностадийный непрерывный способы окислительной димеризации метана. Окислительную димеризацию чистого метана проводят при температуре 973–1073 К в присутствии катализаторов - твердых оксидов с нанесенными на них благородными металлами. Наиболее активным катализатором оказался диоксид тория. Степень конверсии метана составляет ~ 50% при селективности (по этилену) 8%.

Окислительную димеризацию метана по двухстадийной схеме с более высокой селективностью по этилену проводят в присутствии оксидных катализаторов, из которых наиболее активными являются оксидные марганцевые катализаторы: $\text{NaMnO}_4/\text{MgO-SiO}_2$ и $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Выход углеводородов C_2 на этих системах при 1073 К составляет 13-15%. Более высокий выход углеводородов C_2 достигается при использовании в качестве окислителя гемиоксида азота и катализатора, содержащего 12,5% $\text{NaMnO}_4/\text{MgO}$: при 1073 К и соотношении $\text{CH}_4:\text{N}_2\text{O}=1:1$; выход этилена составляет ~12 %.

Способ реализован в опытно-промышленном масштабе и имеет хорошие перспективы для промышленного использования.

Синтез этилена из метанола

Фирмы "Мобил" (США), "Хехст" (ФРГ) и некоторые другие разработали способ получения этилена и пропилена из метанола в присутствии высокоселективных цеолитсодержащих катализаторов. Процесс проводят при 873-973 К. Суммарный выход смеси этилена и пропилена составляет 70-80% и собственно этилена – 30-60%.

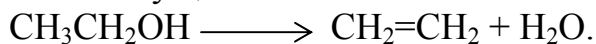
Для сравнения при пиролизе нефти, протекающем при 1123 К, эти показатели составляют соответственно 44-50% и 26-36%.

Способ реализован в опытно-промышленном масштабе и предложен к промышленному применению.

Дегидратация этанола

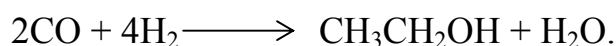
Это один из наиболее старых процессов.

Дегидратация этанола осуществляется в соответствии со схемой



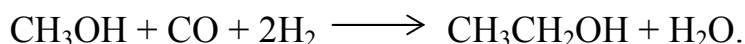
Промышленное получение этилена дегидратацией ферментативного этанола началось раньше, чем его производство в процессе крекинга. Этот процесс может быть экономически эффективным в странах с большими запасами растительного сырья: в Бразилии, Индии, в некоторых странах Африки. В странах с развитой нефтехимической промышленностью используют обратную реакцию: гидратацию этилена до этанола.

Фирма "Юнион Карбайд" (США) разработала процесс получения этанола из синтез-газа на родиевом катализаторе:



Однако селективность по этанолу составляет всего 33,5% в пересчете на превращенный оксид углерода. Кроме этанола образуются метан (49,6%), ацетальдегид (2,6%), уксусная кислота (6,5%).

Этанол может быть получен также гомологизацией метанола на кобальтовых или родиевых катализаторах:



Дегидратацию осуществляют в жидкой или газовой фазе в присутствии кислотных катализаторов (серная или фосфорная кислота, ароматические сульфокислоты, кислые соли, например сульфаты и фосфаты, хлорид цинка, хлорид алюминия и др.). Катализаторами дегидратации могут служить также оксиды алюминия и тория, фосфорный и фталевый ангидриды. При использовании в качестве катализатора фосфорной кислоты оптимальной является температура 483-493 К, а серной кислоты - 433-453 К. Газофазную дегидратацию этанола проводят в присутствии оксида алюминия или тория, пемзы, пропитанной пиррофосфорной кислотой при 523-623 К. Этилен, получаемый дегидратацией этанола в присутствии оксида алюминия, содержит в качестве примесей водород, метан и бутadiен. Достаточно чистый этилен можно получить дегидратацией этанола на пемзе, пропитанной пиррофосфорной кислотой при 553-573 К. Выход этилена в процессе составляет ~ 90% при фактическом отсутствии примесей.

3.1.3. Получение пропилена

В настоящее время в промышленности используют следующие методы получения пропилена:

- из нефтезаводских и крекинг-газов;
- из продуктов синтеза Фишера-Тропша и из газов коксования;
- из углеводородов C₂-C₄ и высших углеводородов.

Выделение пропилена из нефтезаводских газов и крекинг-газов

На нефтеперерабатывающих заводах пропиленсодержащие газы образуются при получении бензина в процессах крекинга и риформинга. Обычно выход газа составляет 4,5-5,5% (мас.) в расчете на общее количество перерабатываемой сырой нефти. Образующаяся газовая смесь, как правило, имеет следующий состав (в % (мол.)):

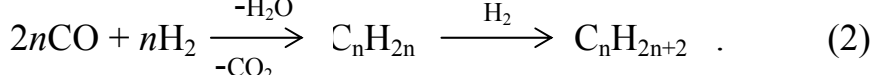
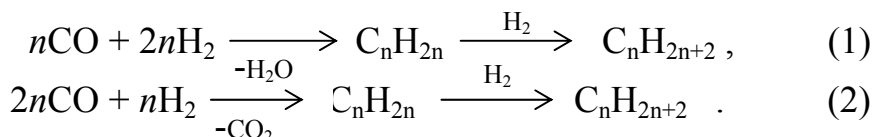
N ₂ , O ₂ , CO	4,1	Пропан.....	9,4
Водород.....	6,1	Пропилен	8,9
Метан.....	39,1	Бутаны.....	2,6
Этан	17,5	Пентаны.....	1,4
Этилен.....	7,3	Сероводород.....	3,0
		Диоксид углерода ..	0,6

Выделение пропилена проводится следующим образом.

Из компримированных нефтезаводских газов абсорбцией этаноламином удаляют кислые газы (в основном H₂S и CO₂), затем газ промывают щелочью и после охлаждения адсорбцией на цеолитах удаляют воду. Методом низкотемпературного фракционирования смесь разделяют на этан, этилен, пропан, пропилен и топливный газ. Этан и пропан подвергают дальнейшему крекингу в присутствии водяного пара для получения этилена и пропилена. После компрессии и охлаждения газы снова направляют на установку для разделения газов. Разделение пропана и пропилена осуществляется низкотемпературной дистилляцией.

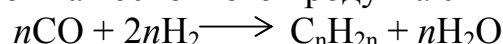
Выделение пропилена из продуктов синтеза Фишера-Тропша (процесс фирмы "Сасол")

Синтез Фишера-Тропша – метод каталитического гидрирования оксида углерода с образованием смеси углеводородов. В зависимости от катализатора и условий, в которых осуществляется синтез, процесс протекает по схеме (1) или (2):



В направлении (1) синтез проводят на кобальтовых катализаторах, например Co-ThO_2 , $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ или кобальт-циркониевых, при 450-480 К и 0,1-1,5 МПа. В присутствии катализаторов на основе железа при 500-550 К и 0,5-1,0 МПа реакция проходит по схеме (2). Выход углеводородов составляет до 180 мл на 1 м³ газовой смеси. Основными продуктами процесса являются терминальные олефины (α -олефины).

Синтез углеводородов из CO и H_2 по методу Фишера-Тропша применяется не только для производства моторных топлив, но и в нефтехимической промышленности для получения, в частности, олефинов. В настоящее время производство низкокипящих олефинов как основного продукта синтеза Фишера-Тропша



является конкурентоспособным с производством этих олефинов из нефти.

При осуществлении процесса в псевдооживленном слое катализатора основную часть продуктов синтеза составляют α -олефины, которые в результате вторичных реакций частично превращаются в β -олефины. Содержание олефинов в продуктах синтеза зависит от условий реакции и свойств катализатора.

На рис. 3.1 представлена графическая зависимость среднего содержания олефинов в углеводородах, синтезированных во взвешенном слое порошкообразного железного катализатора, от числа атомов углерода во фракции. Во фракции C_2 содержание этилена обычно составляет 25-40%.

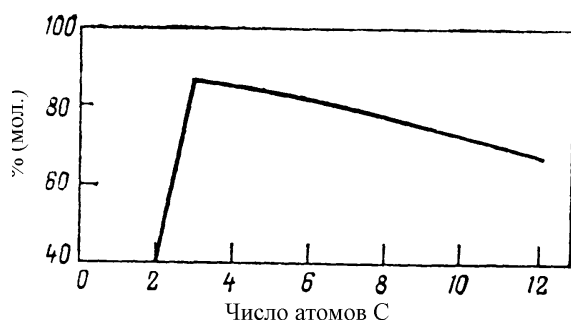


Рис. 3.1. Зависимость содержания олефинов в углеводородах, полученных методом Фишера-Тропша, от числа атомов углерода во фракции

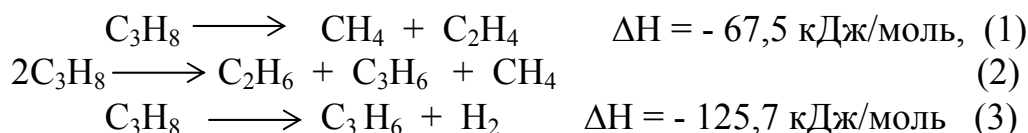
При использовании железомарганцевых катализаторов, обладающих пониженной гидрирующей способностью, выход олефинов увеличивается и может достигать 85-90%.

Пропилен можно выделить также из полукоксовых газов и газов коксования.

При полукоксовании каменного угля при 773-873 К образуется ~10% газа, содержащего от 1 до 8% пропилена. После выделения из коксового газа водорода содержание олефиновой фракции $\text{C}_3\text{-C}_4$ в оставшемся сжиженном газе достигает 54%, и этот газ может служить источником получения пропилена.

Термическое дегидрирование пропана

При термическом дегидрировании пропана получается пропилен с невысоким выходом, так как крекинг пропана с образованием метана и этилена (1) протекает легче, чем реакция дегидрирования (3):



Превалирующее образование этилена при термическом крекинге пропана объясняется тем, что для разрыва связи С—С нужно значительно меньше энергии (261,9 кДж/моль), чем для разрыва связи С—Н (364,5 кДж/моль для первичного атома углерода, 359,5 кДж/моль для вторичного атома углерода и 347,8 кДж/моль для третичного атома углерода). Кроме указанных продуктов образуются в небольшой степени также метилацетилен, аллен и другие, а также значительное количество кокса.

При повышении температуры равновесие дегидрирования сдвигается вправо. В связи с тем, что реакция протекает с увеличением объема, понижение давления способствует увеличению равновесного выхода пропилена. Термическое дегидрирование пропана осуществляют при температуре ~873 К, атмосферном давлении и времени контакта 2,7 с. При этом достигается конверсия пропана ~25% (мас.).

Каталитическое дегидрирование пропана и других низших алканов (процесс "Олефлекс")

Каталитическое дегидрирование пропана проводят в присутствии катализаторов - оксидов металлов: Cr₂O₃, MoO₃, V₂O₅, TiO₂ и GeO₂. Наиболее эффективным катализатором является Cr₂O₃ на носителе γ-Al₂O₃. Промышленные процессы осуществляют при температуре ~ 873 К. В этих условиях на оксидном хромовом катализаторе селективность по пропилену составляет 75-85% при конверсии пропана - 50-80%.

Дегидрирование ведут в реакторах с неподвижным слоем катализатора. В связи с интенсивным отложением кокса на катализаторе и необходимости его периодической регенерации, как правило, устанавливают в ряд несколько реакторов (не менее трех). Регенерацию катализаторов осуществляют путем выжигания кокса воздухом с последующей продувкой реактора паром. Длительность регенерации 15-25 мин.

С конца 1980-х годов спрос на низшие олефины – пропилен и изобутилен – значительно увеличился. Пропилен используют для производства полипропилена, а изобутилен – в основном для производства метил-*трет*-бутилового эфира (добавка к бензину, повышающая октановое число). На рис. 3.2 показано увеличение потребления этилена и пропилена в 1990-х годах. Около 70% про-

пилен производится на установках крекинга с водяным паром, 28% - на установках крекинга с катализатором в "кипящем слое", остальные 7% получают каталитической дегидрогенизацией пропана. Количество пропилена, производимого на установках крекинга, связано с количеством производимого этилена, который является основным целевым продуктом установок крекинга. Таким образом, поскольку

и сырье, и количество определяются на полиэтилен, количество пропилена, производимого на установках

этилена спросом на крекинга,

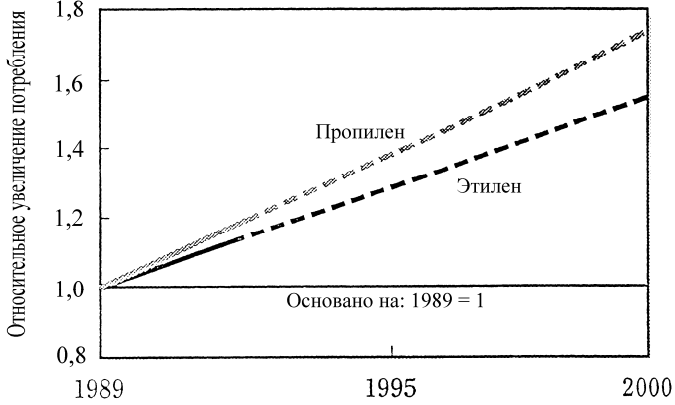


Рис.3.2. Относительное увеличение потребления этилена и пропилена (потребление этилена и пропилена в 1989 г. принято за 1)

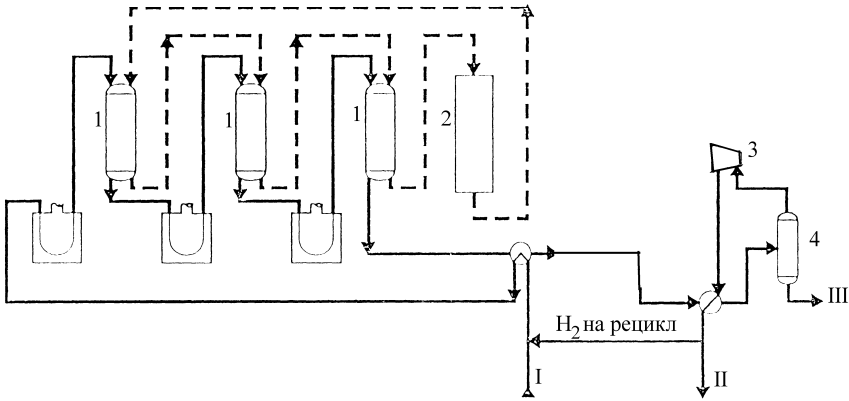


Рис. 3.3. Принципиальная технологическая схема установки «Олефлекс» (ЮОП)

1- реактор; 2 – аппарат для регенерации катализатора; 3 – турбоэксандер; 4 – разделительная колонна.

Потоки: I – свежее и вторичное сырье; II – отходящие газы; III – продукт на дальнейшую обработку.

также зафиксировано и не может соответствовать увеличению потребления. Для увеличения количества пропилена используют процессы дегидрирования пропана.

Первые в мире промышленные установки каталитической дегидрогенизации низших алканов были созданы в 1939-1940 гг. для получения бутенов и бутадиена. Для дегидрирования использовали алюмохромовый катализатор и реактор со стационарным слоем. Однако катализатор имел низкую селективность и быстро дезактивировался. Время цикла между регенерациями варьировалось от 10 до 20 мин в зависимости от условий.

В конце 1960-х годов фирма ЮОП (США) разработала процесс дегидрирования пропана в реакторе с "кипящим слоем" алюмохромового катализатора. Однако в связи с тем, что в состав катализатора входит шестивалентный хром, известный как канцероген, в 1990-х годах компания осуществила процесс дегидрирования алканов керосиновой фракции до моноолефинов на катализаторе Pt/Al₂O₃. В 1990 г. был внедрен в промышленность процесс "Олефлекс" - дегидрирование пропана или изобутана (или их смеси) до соответствующих моноолефинов в присутствии катализатора Pt/Al₂O₃.

Установка "Олефлекс" состоит из реакторного узла, секции регенерации катализатора и секции разделения продукта (рис. 3.3). Для предотвращения коксоотложения исходное углеводородное сырье смешивают с циркулирующим газом.

Ниже приведен материальный баланс производства мощностью 250 тыс. т/год пропилена.

	Количество, т/год		Количество, т/год
Пропановое сырье	323400	Легкие фракции	37600
Пропилен	250000	Отделяемый C ₄	11
Водород	24800		
(балансовое количество)			

Качество пропилена иллюстрируется табл. 3.6.

Таблица 3.6

Состав продуктов дегидрирования пропилена, получаемых на установке "Олефлекс".

Компонент	Содержание фактическое	Требование к промышленному продукту
Пропилен, % (мол.)	99,5	99,92
Водород, ppm	20	<5
Пропан, % (мол.)	0,5	0,06
Этан, % (мол.)	500	52
C ₄ , C ₅ насыщенные углеводороды, ppm	1000	<1
Этилен, ppm	100	<1
Бутилены, ppm	100	<1
Ацетилены, ppm	5	<1
Проладиен, ppm	5	<1
Бутадиен, ppm	10	<1
Кислород, ppm	2	<1
Моноксид углерода, ppm	0,3	<0,1
Диоксид углерода, ppm	5	<0,1
Общее содержание серы, весовых ppm	1	<0,03
Метанол, ppm	5	<1

Примечание. ppm – части на 1 млн.

3.1.4. Получение бутена-1

Бутен-1 (линейный бутен) используют для синтеза бутадиена-1,3, полибутилена, сополимеров с высшими α -олефинами и других продуктов. Бутен-1 получают из фракции C₄ пиролиза и крекинга нефтепродуктов, димеризацией этилена, дегидрированием *n*-бутана, дегидратацией бутанола, олигомеризацией этилена и др.

Выделение бутена-1 из углеводородных фракций C₄

Первым промышленным методом получения бутена-1 был метод выделения его из фракции C₄ различных нефтехимических процессов. Так как состав фракции C₄ зависит от технологических условий получения и состава исходного сырья, то содержание бутена-1 в ней изменяется в пределах от 15 до 25%. Разделение фракции C₄ и выделение из нее бутена-1 представляет определенные трудности, из-за близких температур кипения и летучести ее компонентов:

Углеводород	Т. кип., К	Углеводород	Т. кип., К
н-Бутан	272,50	Бутадиен-1,3.....	268,60
2-Метилпропан.....	261,27	Бутин-1	281,07
Бутен-1	266,74	Бутин-2	299,99

<i>цис</i> -Бутен-2.....	269,28	Бутенин-1(винилацетилен)...	278,00
<i>транс</i> -Бутен-2	273,88	Метилциклопропан	277,50
2-Метилпропен-1	266,10	Циклобутан.....	286,08
Бутадиен-1,2	283,85		

Легче всего бутен-1 выделяется из фракции C₄, получаемой при экстрактивной ректификации продуктов дегидрирования *n*-бутана. С этой целью в технологическую схему включают аппаратуру для очистки бутена-1 от примесей 2-метилпропена-1 и бутадиена-1,3. Наряду с традиционным способом разделения 2-метилпропена и бутена-1 экстракцией 2-метилпропена серной кислотой используют также методы, основанные на различной реакционной способности 2-метилпропена-1 и бутена-1: гидратацию, этерификацию первичными спиртами и алкилирование. Бутен-1 выделяют из фракции C₄ также адсорбцией на молекулярных ситах.

Бутен-1 можно подвергнуть изомеризации в бутен-2. Гидроизомеризацию бутена-1 в бутены-2 проводят для упрощения схемы последующего разделения компонентов фракции C₄ и для получения высокооктановых добавок к топливу - продуктов взаимодействия бутена-2 с изобутаном.

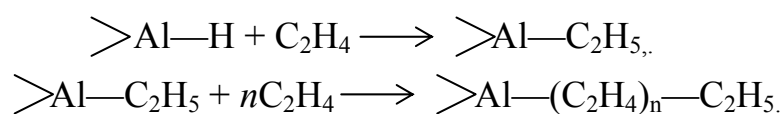
Бутен-1 концентрацией 98,5-99,5% можно получить с использованием *n*-пентана в качестве элюента. Способ состоит из стадий предварительной ректификации, удаления бутадиена-1,3 гидрированием на палладиевом (на угле) катализаторе, осушки на цеолите NaA, селективной сорбции на цеолите CaA и ректификации.

Для получения бутена-1 со степенью чистоты, пригодной для полимеризации, его необходимо очистить от примесей, которые отрицательно влияют на катализаторы Циглера-Натта (от воды, кислорода, спирта, органических кислот, ацетиленовых, диеновых, сернистых и карбонильных соединений).

Ацетиленовые и карбонильные соединения удаляют путем гидрирования на палладиевом катализаторе. Диеновые и пероксидные соединения гидрируют на катализаторе Pd/Al₂O₃ при 313-423 К.

Каталитическая димеризация этилена

Реакция присоединения этилена к гидриду алюминия и его алкильным производным была открыта К. Циглером. Присоединение этилена по связи алюминий-водород происходит при 333-353 К, а внедрение этилена по связи алюминий-углерод при 373-383 К. Схему процесса можно описать следующим образом:



Тот факт, что рост алкильной цепи и вытеснение α -олефина происходит при разных температурах позволяет вести процесс получения α -олефинов нор-

мального строения постадийно. Синтез α -олефинов, включая бутен-1 был реализован в США в промышленном масштабе. В качестве катализатора использовали коллоидный никель. Процесс осуществляли при температуре 373-393 К, давлении 4,9 МПа, массовом соотношении никель:триэтилалюминий равном 0,01:1,0 и концентрации триэтилалюминия 5% (мас.). Продолжительность работы катализатора составляла 200 ч. Степень конверсии этилена в бутен-1 достигала 20%, селективность – 90%. При этом получался бутен-1 высокой чистоты.

Димеризацию этилена можно проводить также на других катализаторах.

Термическая димеризация этилена в бутен-1 не нашла промышленного применения из-за низкой селективности процесса.

3.1.5. Получение изобутилена

Изобутилен был впервые описан в 1825 г. М. Фарадеем, который выделил его из продуктов высокотемпературного разложения животных жиров. В 1875 г. изобутилен был получен А. Вюрцем при пиролизе сивушных масел. В 1868 г. А.М. Бутлеров получил изобутилен путем отщепления воды от *трет*-бутилового спирта разбавленной серной кислотой. Изобутилен используется в производстве бутилкаучука и изопрена.

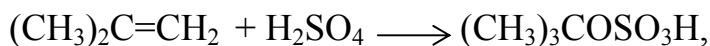
Выделение изобутилена из углеводородных фракций C₄

Одним из основных промышленных способов получения изобутилена является его выделение из бутан-бутеновой фракции производства бензинов или этилена каталитическим или термическим крекингом или пиролизом жидких нефтепродуктов и нефтяных газов. Выход фракции C₄ в этих трех процессах составляет соответственно 3-10, 1-2 и 0,4-5% (мас.). Типичный средний состав фракции C₄ (в % (мас.)) термического крекинга приведен ниже:

Компоненты	Термический крекинг	Каталитический крекинг
C ₃ -Углеводороды (сумма)	0,3	0,5
<i>n</i> -Бутан	5,2	11,0
Изобутан	1,3	33,0
Бутен-1	16,0	12,0
<i>цис</i> -Бутен-2	5,3	11,0
<i>транс</i> -Бутен-2	6,6	14,0
Изобутен	27,4	18,0
Бутадиен	37,0	Следы
Ацетилен	0,4	Следы

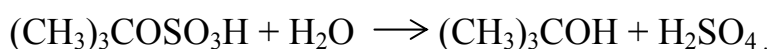
C₅- Углеводороды 0,5 0,5
(сумма)

Изобутилен из фракций C₄ выделяют путем экстракции 65%-ной серной кислотой (способ А.М. Бутлерова) при температурах близких к комнатной. Экстракция протекает практически количественно. В результате получается *трет*-бутилсерная кислота

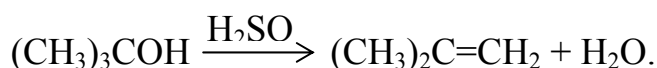


которую вновь превращают в изобутилен.

По другому способу изобутилен выделяют из бутилсерной кислоты, гидролизом ее острым паром, в результате чего образуется *трет*-бутиловый спирт:



Последний дегидратируют 30%-ной серной кислотой до получения изобутилена:



Применение этого способа ограничено высокой стоимостью процесса регенерации серной кислоты.

Более эффективным является способ, в котором реакционную жидкость, полученную экстракцией изобутилена, 65%-ной кислотой, разбавляют водой до концентрации кислоты 45%. При нагревании этого раствора при низком давлении выделяется чистый изобутилен, который промывают щелочью, освобождают от спирта путем охлаждения, промывают водой и сжижают под давлением.

Фирма "Юнион Карбайд" разработала процесс выделения изобутена из фракций C₄ парового крекинга путем адсорбции на цеолитах. В этом процессе выделяется также бутен-1, который изомеризуют в изобутилен.

Дегидрирование изобутана

Изобутилен в промышленности получают также каталитическим дегидрированием изобутана. Процесс аналогичен описанным процессам дегидрирования других углеводородов до соответствующих олефинов.

Дегидрирование изобутана осуществляют в присутствии твердых катализаторов - оксидов металлов VI группы Периодической системы Д.И. Менделеева, способных к активированной адсорбции водорода при повышенной температуре. На практике наибольшее распространение получили катализаторы на основе оксида хрома, нанесенного на оксид алюминия. Наиболее активна аморфная форма оксида трехвалентного хрома Cr₂O₃, содержащая некоторое количество соединений шестивалентного хрома.

В промышленности дегидрирование изобутана проводят как в стационарном, так и в подвижном слое катализатора при 823-893 К.

Изомеризация бутена-1

Процесс изомеризации бутена-1 в изобутилен является важным промышленным способом получения изобутилена. Наибольшее развитие в России и за рубежом получили промышленные процессы изомеризации *n*-бутена на гетерогенных бифункциональных катализаторах (преимущественно, алюмоплатиновых), модифицированных соединениями хлора и фтора.

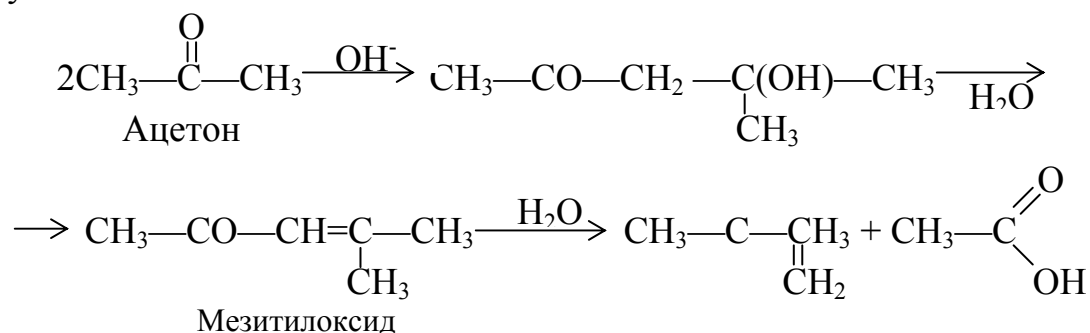
В 1980-е годы для этого процесса были разработаны каталитические системы на основе цеолитов.

Первые цеолитсодержащие катализаторы для изомеризации *n*-алканов были получены на основе декатионированных и кальциевых форм цеолитов типа фожазита и морденита введением в них платины или палладия. При замене платины или палладия на родий или иридий изомеризирующая активность катализатора резко снижается, а выход продуктов крекинга возрастает.

Промышленный катализатор изомеризации содержит обычно ~0,5 % палладия. Реакцию проводят при температурах в интервале от 573 до 673 К и давлении водорода 2,0-3,0 МПа.

Синтез изобутилена из ацетона

В лабораторных условиях изобутилен может быть получен из ацетона на твердом кислотном катализаторе, например каолине, при 673-723 К. На катализаторе происходит альдольная конденсация двух молекул ацетона с образованием мезитилоксида с последующим разложением его водой до изобутилена и уксусной кислоты:



Этот метод не нашел, однако, промышленного применения

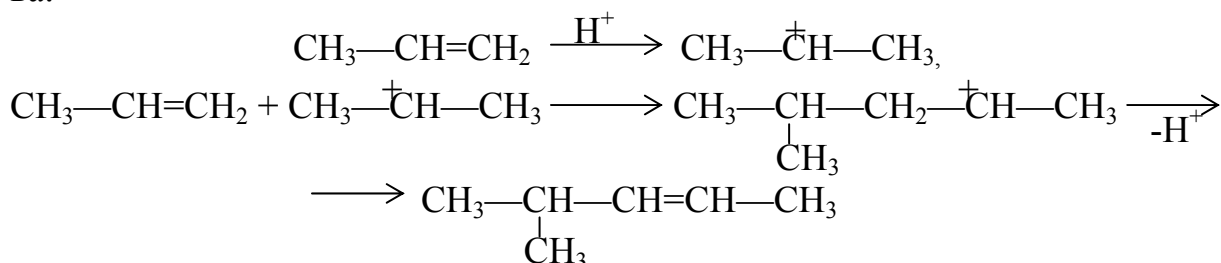
3.2. ВЫСШИЕ ОЛЕФИНЫ

3.2.1. Получение высших олефинов димеризацией и содимеризацией олефинов

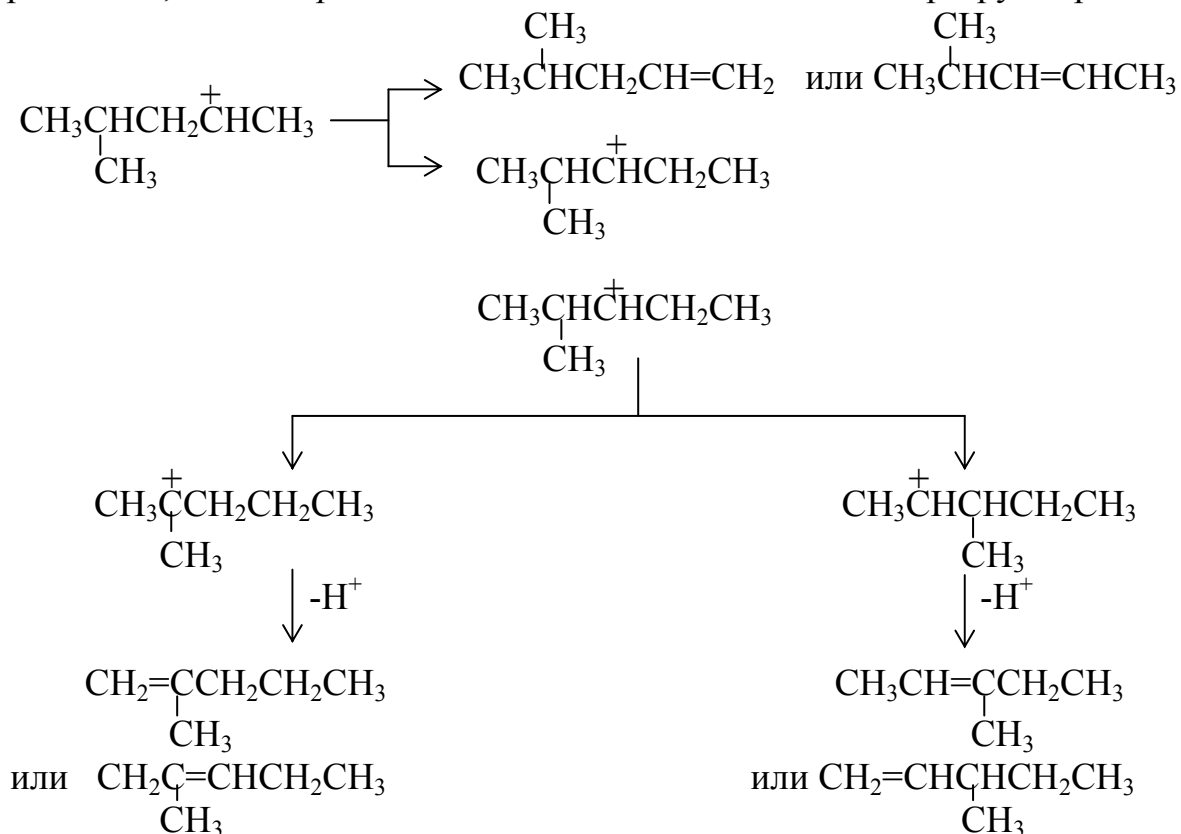
Впервые димеризация олефинов в присутствии серной кислоты была осуществлена А.М. Бутлеровым. Однако эта реакция не нашла широкого практического применения вплоть до открытия К. Циглером в 1952 г. селективной димеризации с помощью алюминийорганических соединений, когда была показана принципиальная возможность синтеза этим путем индивидуальных высших олефинов заданного строения.

Катионная димеризация олефинов

Кислотные катализаторы не применяют для димеризации олефинов из-за их низкой селективности. При димеризации, например, пропилена катион катализатора атакует молекулу пропилена в соответствии с правилом Марковникова:



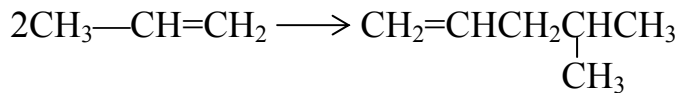
Образующийся промежуточный изогексильный катион быстро взаимодействует со следующей молекулой пропилена с образованием тримера и т.д. Кроме того, этот *втор*-алкил-катион нестабилен и легко перегруппировывается:



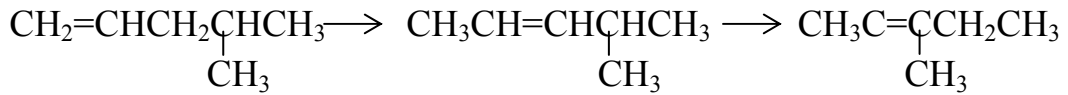
В результате этих превращений выход димера невелик, а в довольно сложном составе продуктов реакции преобладают 2- и 3-метилпентены-1 как термодинамически наиболее стабильные.

Анионная димеризация олефинов

Димеризацию и содимеризацию олефинов можно проводить и в присутствии основных катализаторов, например мелкодисперсного калия. Таким образом была осуществлена селективная димеризация пропилена в 4-метилпентен-1:



По ходу реакции 4-метилпентен-1 может подвергаться изомеризации:

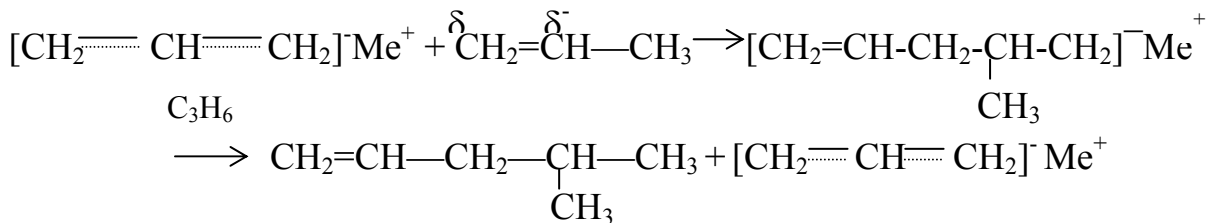


Высокий выход 4-метилпентена-1 достигается в присутствии натрия, нанесенного на карбонат калия в качестве катализатора.

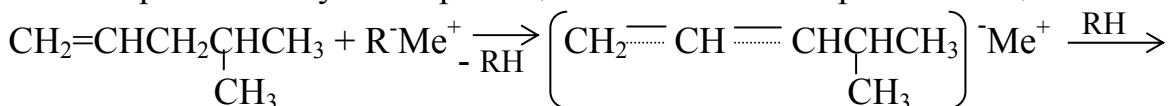
Реакция протекает через образование на поверхности катализатора металлорганических соединений с сильно полярной связью Me—C, причем возможна частичная диссоциация этих соединений с получением аллильных карбанионов:

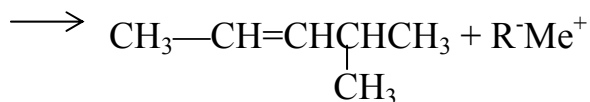


На следующей стадии аллильный карбанион атакует другую молекулу пропилена. Образующийся при этом изогексенильный карбанион, в отличие от аллильного, не стабилизирован за счет взаимодействия неподеленной пары электронов с двойной связью и, будучи весьма реакционноспособным, отрывает протон от следующей молекулы пропилена. В результате этих превращений образуется 4-метилпентен-1 и одновременно регенерируется аллильный карбанион:



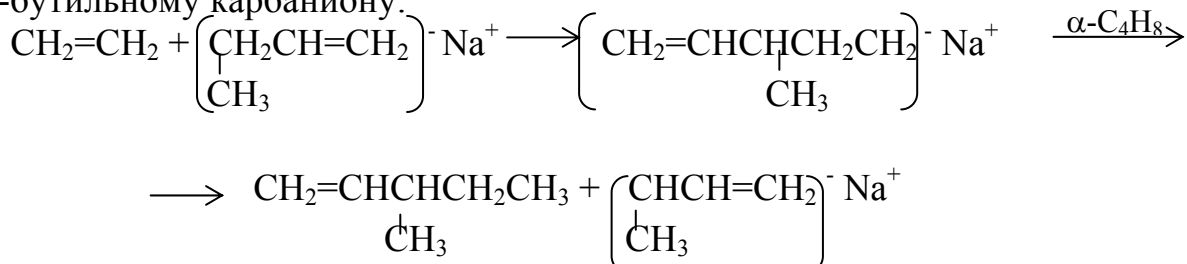
Изомеризация 4-метилпентена-1 в 4-метилпентен-2 протекает через образование карбаниона путем перемещения аллильного протона по цепи:





Анионная димеризация этилена протекает весьма медленно, но содимеризация этилена с пропиленом может быть осуществлена с высокой скоростью с получением пентенов линейного строения, причем доля пентена-1 составляет ~70%. Димеризация бутена-1 протекает с высокой скоростью с образованием 3,4-диметилгексена-1 и 5-метилгептена-2.

Содимеризация этилена и бутена-1 протекает путем металлирования бутена-1 с последующим быстрым присоединением этилена к образующемуся *втор-*бутильному карбаниону:

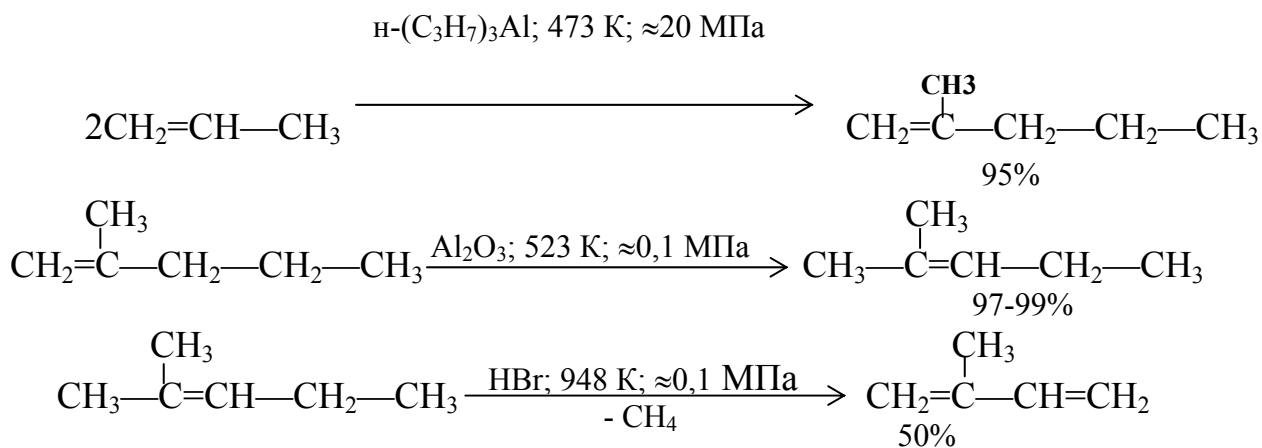


Основным продуктом этих превращения является 3-метилпентен-1. Основным продуктом содимеризации этилена с *n*-пентенами также является 3-метилпентен-1, а при содимеризации пропилена с *n*-бутиленами основным продуктом является 3,4-диметилпентен-1 и в меньших количествах - 4-метилгексен-1 и 5-метилгексен-2.

Димеризация в присутствии металлоорганических катализаторов

Большое практическое значение приобрел способ димеризации олефинов с использованием алюминийорганических соединений в качестве катализаторов. В частности, димеризация пропилена в присутствии трипропилалюминия явилась основой промышленного метода получения изопрена из пропилена:

Димеризация этилена под влиянием триэтилалюминия позволяет получить бутен-1 высокой чистоты:



Все эти процессы основаны на реакциях ступенчатого присоединения молекул олефина по связи А1—С с последующим "вытеснением" молекул продукта димеризации и регенерацией исходного металлорганического соединения.

Координационно-каталитическая димеризация и содимеризация олефинов

Димеризацию олефинов можно проводить также в присутствии комплексных металлорганических катализаторов. Для практического применения наиболее перспективны комплексные металлорганические катализаторы, образующиеся "in situ" (в момент выделения (в процессе реакции)) при взаимодействии соединений переходных металлов с алюминийорганическими соединениями или кислотами Льюиса. Разработаны каталитические системы на основе соединений никеля, кобальта, титана, ванадия, хрома, вольфрама, металлов группы платины. Комплексные металлорганические катализаторы позволяют направлять димеризацию в сторону преимущественного образования продуктов заданного строения путем введения в каталитический комплекс подходящих лигандов.

Основными продуктами димеризации этилена являются бутилены и гексены, причем выход продуктов уменьшается при переходе в VIII группе Периодической системы от никеля к железу. Одновременно увеличивается содержание бутена-1, что указывает на понижение изомеризирующей активности катализаторов в том же ряду. Добавление к катализатору трифенилфосфина заметно повышает активность в димеризации систем на основе солей кобальта и железа (табл. 3.7).

Таблица 3.7

Олигомеризация этилена в присутствии катализаторов диизобутилалюминий-хлорида и ди-трет-бутил-бензоатов металлов

M ⁿ⁺	Выход, г		Состав смеси продуктов, % (мас.)			
	димер	тример	бутен-1	цис-бутен-2	транс-бутен-2	бутаны
Без добавки трифенилфосфина						
Ni ²⁺	31,8	4,9	12,3	30,4	54,7	2,6
Co ²⁺	17,7	2,3	26,2	27,3	46,5	-
Fe ³⁺	2,1	-	64,2	8,6	12,4	14,8
С добавкой трифенилфосфина (соотношение Р:М=2:1)						
Co ²⁺	46,4	4,7	20,0	26,5	49,3	4,2
Fe ³⁺	46,7	4,3	6,0	30,8	64,2	-

Примечание. Условия реакции: 293 К; ≈1,0 МПа; среда - толуол; время реакции 2 ч; [Al]=1,56 моль/л; [M]=0,026 моль/л.

Димеризация пропилена (табл. 3.8) протекает в присутствии никелевой и кобальтовой систем и без добавок фосфинов. Остальные катализаторы практи-

чески не активны. Добавление трифенилфосфина позволяет проводить димеризацию пропилена на катализаторах, содержащих соединения никеля, кобальта, железа и марганца.

При этом, как и в случае этилена, эффективность катализаторов понижается в ряду: Ni > Co > Fe > Mn.

Таблица 3.8

Димеризация пропилена в присутствии диизобутилалюминийхлорида и ди-*трет*-бутилбензоатов металлов

M ⁿ⁺	Выход димера, г	Состав димера, % (мас.)					
		4-метил-пентен-1	4-метил-пентен-2	2-метил-пентен-2	2-метил-пентен-1	n-гексен-1	2,3-диметил-бутены
Без добавки трифенилфосфина							
Ni ²⁺	13,4	0,9	16,3	48,7	8,5	23,0	2,6
Co ²⁺	4,3	0,9	24,4	44,4	6,7	23,6	-
С добавкой трифенилфосфина (соотношение P:M=2:1)							
Ni ²⁺	38,9	-	14,8	46,3	8,3	23,4	7,2
Co ²⁺	11,9	0,7	25,1	41,5	8,5	20,5	3,7
Fe ³⁺	5,5	3,1	46,0	13,8	11,7	24,0	1,4
Mn ²⁺	0,1	14,8	39,8	12,1	4,1	11,5	17,7

В качестве компонентов каталитических систем димеризации пропилена используют алкилалюминийгалогениды и, как правило, соли никеля. В табл. 3.9 приведены результаты применения некоторых солей никеля в сочетании с диизобутилалюминийхлоридом в димеризации пропилена.

Таблица 3.9

Димеризация пропилена в присутствии диизобутилалюминийхлорида и органических солей никеля

Соль никеля	Выход димера в расчете на пропилен, % (мас.)	Состав смеси продуктов, % (мас.)				
		углеводороды C ₃ -C ₄	4-метил-пентен-2	n-гексен-1	2-метил-пентен-2	прочие олефины
Олеат	82	0,2	19,1	23,1	53,3	4,3
Ди- <i>трет</i> -бутилбензоат	78	4,0	25,4	25,3	42,2	3,1
Октилбензоат	71	3,4	22,8	23,7	47,1	2,9
Гексадецилбензоат	72	2,6	47,8	24,2	22,5	2,9
Этилкегсантогенат	37	0,6	50,7	33,6	11,7	3,4
Диэтилдитиокарбамат	63	2,8	55,2	25,8	13,0	3,2
Олеат ^{**}	78	-	13,6	22,8	59,2	4,4
Нафтенат ^{**}	84	1,2	26,9	24,0	44,4	3,5
Резинат ^{**}	81	-	15,6	22,4	56,5	5,5

Примечание. Условия реакции: 273-283 К; 0,1-0,5 МПа; [Al]=2,2 моль/л; [Ni]=0,0147 моль/л

**Вместо диизобутилалюминийхлорида использовали сесквилхлорид этилалюминия; [Al] =1,71 моль/л.

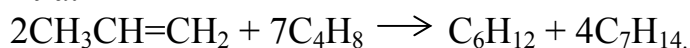
На селективность образования димеров влияют: тип алкилалюминийгалогенидов, концентрация компонентов катализатора, которую можно регулировать, изменяя соотношение Al:Ni, концентрация катализаторного раствора.

*Димеризация *n*-бутенов*

Димеризация *n*-бутенов (бутена-1 и бутена-2) протекает при температуре 293 К в присутствии алкилалюминийгалогенидов в сочетании с солями никеля. Выход димера составляет до 70% в расчете на *n*-бутены. В качестве основных компонентов получают 3-метилгептены, 3,4-диметилгексены и *n*-октены с различным положением двойной связи. Равновесие реакции можно сдвинуть в направлении образования октенов. В этом случае димеризация *n*-бутенов может быть использована для получения ксилолов и этилбензола.

*Содимеризация пропилена и *n*-бутенов*

Практический интерес представляет процесс селективной содимеризации пропилена и *n*-бутенов с образованием гексенов и гептенов. Процесс проводят при невысоком давлении и комнатной температуре в присутствии комплекса никеля и алюминийалкила:



В табл. 3.10 в обобщенном виде показано влияние катализатора на характер превращений олефинов. Особенно отчетливо это видно на примере пропилена.

В присутствии щелочных металлов и их производных можно селективно получать из пропилена 4-метилпентен-1. Алюминийтриалкилы катализируют получение 2-метилпентена-1. При координационно-каталитической димеризации пропилена образуется в качестве первичных продуктов 4-метилпентен-2 и гексен-2, а при введении в систему третичных фосфинов в качестве модифицирующих лигандов равновесие реакции можно сдвинуть в сторону преимущественного образования 2,3-диметилбутенов. Эти примеры демонстрируют широкие возможности каталитической димеризации для синтеза высших олефинов различного строения.

Таблица 3.10

Влияние природы катализатора на характер превращений олефинов

Катализаторы	Реакция	этилен	Пропилен	н-бутены	изобутилен	пентены и выше
Кислоты (в том числе твердые катализаторы кислотного типа)	Катионная	Реакция не протекает	Преимущественно олигомеризация	Олигомеризация	Димеризация, полимеризация или олигомеризация (в зависимости от силы кислоты и условий реакции)	Олигомеризация, димеризация
Основания (щелочные металлы и их производные)	Анионная	То же	Димеризация, содимеризация с этиленом	Димеризации не протекает, возможна содимеризация с этиленом	Реакция не протекает	Реакция не протекает
Алюминийтриалкилы	Ступенчатый металлоорганический синтез	Преимущественно олигомеризация, в меньшей степени димеризация	То же	Димеризация бутена-1	То же	Возможна димеризация α -олефинов; β -олефины не реагируют
Алюминийтриалкилы в сочетании с алколятами титана	Координационнокаталитическая	Полимеризация или димеризация (в зависимости от состава катализатора и условий реакции)	Медленная димеризация	Реакция не протекает	То же	Реакция не протекает
Алкилалюминийгалогениды в сочетании с соединениями никеля	То же	Димеризация	Димеризация, содимеризация с этиленом	Димеризация бутена-1 и бутена-2, содимеризация с этиленом и пропиленом	То же	Только миграция двойных связей
Оксиды никеля и кобальта на носителях	То же	Димеризация	То же	Медленная димеризация	Олигомеризация (за счет кислотных свойств носителя)	Медленная димеризация, изомеризация
Соли и комплексы металлов группы платины	То же	То же	Медленная димеризация	Реакция не протекает	Реакция не протекает	Реакция не протекает

3.2.2. Диспропорционирование олефинов

В 1964 г. американская фирма "Филлипс Петролеум" впервые описала каталитическую реакцию превращения исходного олефина в эквимольную смесь двух других олефинов - более высокой и более низкой молекулярной массы, например:



Наиболее активные катализаторы такого диспропорционирования приведены в табл. 3.11.

Таблица 3.11 Твёрдые катализаторы реакции диспропорционирования пропилена

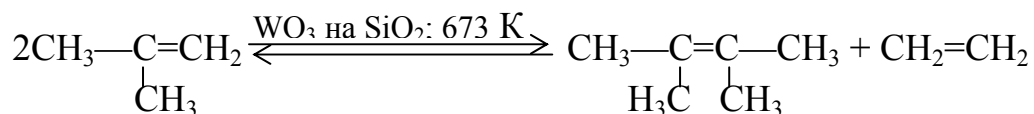
Катализатор	Температура реакции, К	Давление, МПа	Массовая скорость подачи C_3H_6 , ч^{-1}	Степень конверсии C_3H_6 , %	Селективность, %
$\text{MoO}_3 + \text{CoO}$ на Al_2O_3	436	3,2	9	43	94
$\text{MoO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ на Al_2O_3	433	0,7	180 (по газу)	36	97
MoO_3 на SiO_2	811	0,1	4	28	95
$\text{Mo}(\text{CO})_6$ на Al_2O_3	344	3,5	1-2	25	97
WO_3 на SiO_2	700	3,2	40	45	99
WO_3 на AlPO_4	811	0,8	8	34	82
WS_2 на SiO_2	811	0,1	2	18	100
Re_2O_7 на Al_2O_3	298	0,1	6	30	100
$\text{Re}_2\text{CO}_{10}$ на Al_2O_3	373	0,1	1600 (по газу)	20	100

Самая высокая температура реакции требуется для вольфрамовых и кремниймолибденового катализаторов. Напротив, алюморениевый катализатор обнаруживает высокую активность уже при комнатной температуре. Активность катализаторов по мере работы снижается вследствие отложения на их поверхности полимеров и кокса, но может быть восстановлена пропуском через катализатор воздуха при 773-873 К.

Реакции диспропорционирования олефинов протекают вблизи термодинамического равновесия, и это является одним из определяющих факторов при выборе оптимальных условия их осуществления. Ниже приведены константы равновесия и равновесные степени конверсии, рассчитанные для диспропорционирования некоторых олефинов. Реакции совместного диспропорционирования протекали при мольном соотношении исходных олефинов, равном 1:1. В отличие от пропилена и н-бутиленов изобутилен может подвергаться диспропорционированию при 298 К менее, чем на 3%. С повышением температуры равновесная степень конверсии изобутилена возрастает, достигая при 700 К ~ 20%:

Температура, К	300	400	500	600	700	800
Константа равновесия	0,001	0,002	0,004	0,009	0,015	0,022
Равновесная степень конверсии, %	2,8	7,2	11,7	15,9	19,7	22,6

Это позволяет проводить диспропорционирование изобутилена на кремнийвольфрамовом катализаторе для получения 2,3-диметилбутена-2:



При его дегидрировании можно получать 2,3-диметилбутадиен-1,3, который используется для производства метилкаучука. Другим направлением использования 2,3-диметилбутадиена-1,3 является синтез пиромеллитового диангидрида.

Процесс диспропорционирования пропилена до этилена и бутилена (процесс “Триолефин”) был разработан американской фирмой “Филлипс Петролеум” и известен под названием “Триолефин”. В результате этого процесса можно получать этилен и бутилены высокой степени чистоты из пропиленовых фракций – побочного продукта производства этилена на пиролизных установках, а также из пропиленовых фракций с установок каталитического крекинга нефтепродуктов. Кремнийвольфрамовый катализатор настолько активен, что даже при массовой скорости подачи сырья 500 ч^{-1} уже при 648 К достигается 32%-ная степень конверсии пропилена, что составляет около 80% от равновесной (табл. 3.12).

Таблица 3.12. Влияние массовой скорости подачи сырья на степень конверсии пропилена, селективность и состав контактного газа

Условия реакции: 648 К, 3,6 МПа; время реакции 4 ч.

Массовая скорость подачи сырья, ч^{-1}	Условное время контакта, с	Степень конверсии пропилена, %	Селективность, % (масс.)	Состав контактного газа, % (масс.)						
				этилен	пропан	пропилен	бутен-1	транс-бутен-2	цис-бутен-2	пентены
50	4,79	41,1	97,8	14,5	0,8	58,3	0,9	13,6	11,2	0,7
75	3,19	40,2	98,2	13,8	0,8	59,5	0,8	13,4	11,2	0,5
100	2,39	39,8	98,5	13,3	0,8	59,8	0,6	13,8	11,3	0,4
150	1,59	38,0	98,7	13,0	0,8	61,7	0,4	13,0	10,8	0,3
300	0,798	34,2	99,3	11,3	0,7	65,4	0,3	11,5	10,7	0,1
500	0,479	32,3	99,7	11,0	0,7	67,3	0,2	10,8	10,0	Следы

Образующийся в качестве первичного продукта бутен-2 лишь в незначительной степени изомеризуется в бутен-1. Уменьшение массовой скорости подачи сырья повышает степень конверсии пропилена и снижает избирательность вследствие увеличения степени изомеризации бутена-2 в бутен-1 и последую-

шего образования пентенов. Диспропорционирование пропилена, несомненно, является одним из наиболее эффективных процессов основного органического синтеза. Его промышленная реализация облегчается из-за простоты технологического оформления, незначительного выделения тепла, несложного разделения продуктов.

Важным условием при диспропорционировании пропилена является высокая чистота исходного олефина. Вода, кислород, водород, оксид углерода, ацетон и метанол - ингибиторы обратимого действия. Их присутствие в пропилене в количестве более 0,001 % (масс.) заметно снижает активность катализатора из-за более предпочтительной их адсорбции (по сравнению с пропиленом) на активных центрах катализатора. Наличие в исходной смеси бутадиена, аллена и метилацетилена снижают активность катализатора.

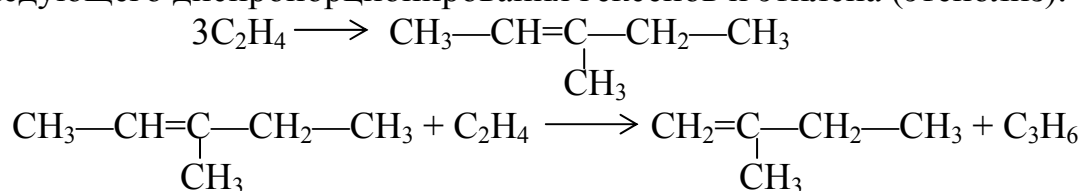
3.2.3. Димеризация и диспропорционирование олефинов в одном технологическом процессе

Совместный процесс димеризации и диспропорционирования лежит в основе способов получения бутиленов, амиленов и высших олефинов из низших олефинов, получаемых на установках пиролиза нефтяного сырья, т.е. становится возможным получение бутиленов и амиленов только из этилена, только из пропилена или из обоих этих олефинов.

Синтез изопентенов из этилена

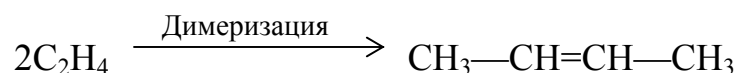
Получение изопентенов из этилена может быть осуществлено двумя способами.

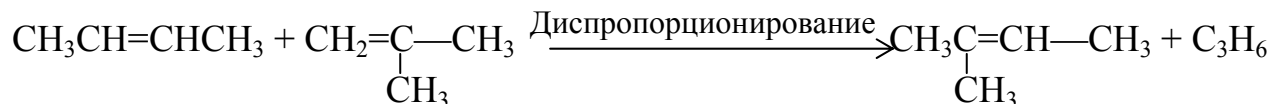
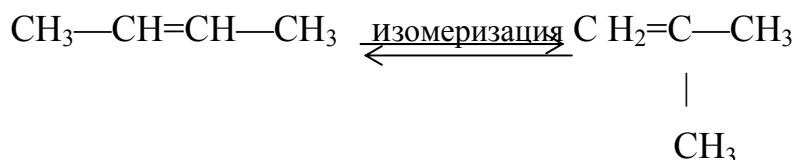
Первый способ основан на реакциях тримеризации этилена в гексены и последующего диспропорционирования гексенов и этилена (этенολиз):



Тримеризацию этилена можно проводить на каталитической системе, состоящей из алкилалюминийгалогенидов и солей никеля. В присутствии этих катализаторов можно получать тример этилена определенного строения - 3-метилпентен-2. Этенολиз 3-метилпентена-2 протекает на кремнийвольфрамовом катализаторе.

По второму способу изоамилены можно получать из этилена в три стадии: димеризацией этилена, изомеризацией бутенов-2 в изобутилен и диспропорционированием бутенов-2 и изобутилена:





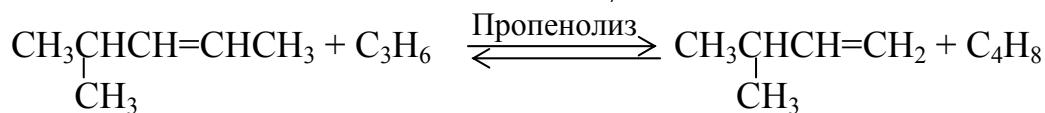
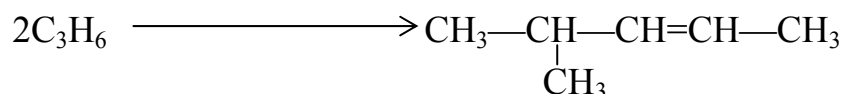
Димеризацию этилена предпочтительно осуществлять на каталитических системах типа алкилалюминийгалогенид в сочетании с солью никеля. Скелетная изомеризация бутена-2 в изобутилен протекает в присутствии фторированного оксида алюминия.

Синтез изопентанов из пропилена

Получение изопентенов из пропилена также может быть осуществлено двумя способами.

Первый способ включает две стадии:

Димеризация



На первой стадии димеризацию пропилена проводят до степени конверсии 50-60%, на второй – проводят совместное диспропорционирование димеров и непрореагировавшего пропилена. Димеризация протекает в присутствии NiO на алюмосиликате при 343-403 К и 3,2 МПа. Реакционную смесь без разделения направляют на стадию диспропорционирования в присутствии WO₃/SiO₂ при 813-853 К и 0,15 МПа. Выход олефинов C₅ составляет ~ 20%, содержание изопентенов - 60%.

Принципиальная технологическая схема такого процесса приведена на рис. 3.4.

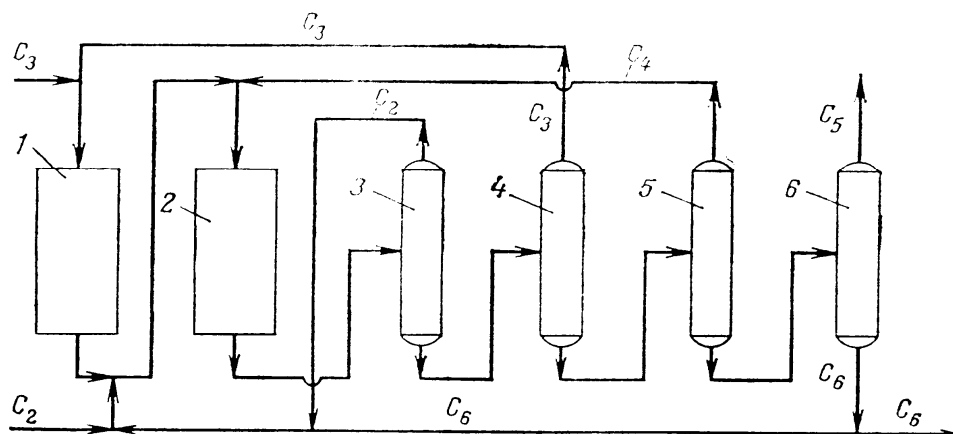
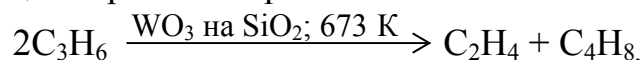


Рис. 3.4. Принципиальная технологическая схема получения изопентенов из пропилена

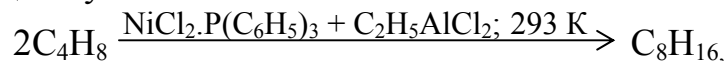
1 - реактор димеризации; 2 - реактор диспропорционирования; 3-6 - ректификационные колонны

Второй способ получения изопентенов из пропилена предложен фирмой "Филлипс Петролеум". Он состоит из трех стадий:

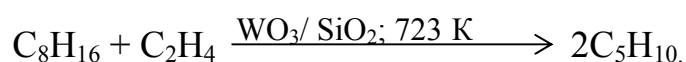
- диспропорционирование пропилена



- димеризация бутилена



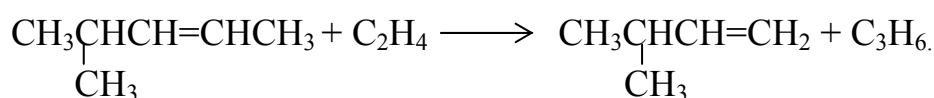
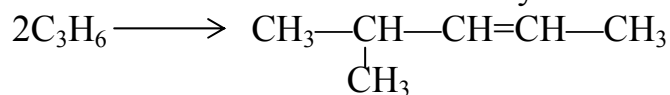
- этенолиз октенов



Вторым продуктом в этом процессе является этилен.

Синтез изопентенов и высших олефинов из этилена, пропилена и их смесей

Этот способ получения 3-метилбутена-1 осуществляется в две стадии. Сначала проводят димеризацию пропилена с получением 4-метилпентена-2, а затем этенолиз 4-метилпентена-2 в 3-метилбутен-1 и пропилен:



Пропилен возвращают на димеризацию и в результате получают 3-метилбутен-1 из этилена и пропилена. Димеризация протекает в жидкой фа-

зе на алюминийорганических катализаторах, а этенолиз димера - в газовой фазе в присутствии кремнийвольфрамового катализатора.

3.2.4. Получение высших олефинов из синтез-газа

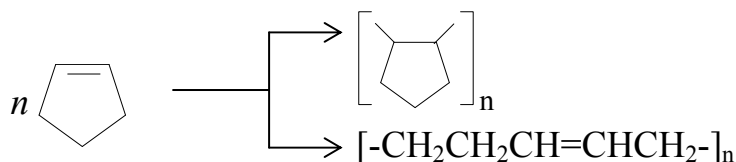
Высшие олефины - октен-1, децен-1, додецен-1 - применяют в процессах сополимеризации с этиленом.

Наиболее эффективным способом получения олефинов с длинной углеродной цепью является превращение синтез-газа на железном или железномарганцевом катализаторе. При 553-573 К и давлении 2,0-3,0 МПа превращение смеси ($\text{CO} + \text{H}_2$) достигает 95 %. Именно таким способом южно-африканская компания "Сасол" производит высшие олефины.

3.2.5. Получение циклоолефинов

Циклоолефины – ненасыщенные моноциклические углеводороды общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Низшие циклоолефины – циклопропен и циклобутен – газы, остальные – жидкости, не растворимые в воде, хорошо растворяются в большинстве органических растворителей – углеводородах, спиртах, простых и сложных эфирах.

В зависимости от условий циклоолефины могут полимеризоваться по двойной связи или с раскрытием цикла. В первом случае получается полимер, содержащий циклы в цепи, во втором - каучукоподобный полимер с открытой цепью:



Наибольший практический интерес представляют полимеры с открытой цепью с молекулярной массой выше 200000, получаемые полимеризацией циклопентена, циклооктена и норборнена (бицикло[2,2,1]гептен-2).

Из полипентенамеров (полимеры циклопентена) наилучшими эксплуатационными свойствами обладает *цис*-изомер. По морозостойкости он превосходит все известные углеводородные каучуки. Его температура стеклования ~ 153 К, что на $40-50^\circ$ ниже температуры стеклования стереорегулярного бутадиенового каучука. Основным направлением применения полипентенамеров является производство *транс*-1,5-полипентенамерного каучука, получаемого полимеризацией циклопентена в присутствии вольфрамового катализатора. Каучук обладает высокоэластичными свойствами, которые сохраняются при низких температурах. Эти полимеры нашли применение в резиновой, шинной и кабельной промышленности.

Полиоктенамер получают полимеризацией циклооктена. В промышленности производят полимер с содержанием транс-изомеров в количестве 80 и 90% с т. стекл. соответственно 208 и 198 К. Полиоктенамер легко плавится при температуре переработки резиновых смесей, в которых он выполняет роль пластификатора, повышая их когезионную прочность. Полиоктенамер легко совулканизуется с различными типами каучуков. В промышленности он используется в основном в качестве технологической добавки к резиновым смесям для снижения их вязкости, улучшения диспергирования наполнителя.

Полинонборнен в зависимости от типа катализатора может быть получен в виде кристаллов или аморфного полимера.

Гомополимеры норборнена обладают высокой термостойкостью, прозрачностью, хорошими механическими и диэлектрическими свойствами, низким водопоглощением. К сожалению, слишком высокая температура стеклования полинонборнена (~493 К) практически исключает возможность применения обычных методов для его переработки: экструзия, литье под давлением и т. д. Поэтому методом переработки полинонборнена является изготовление пленок отливкой из растворов.

Для понижения температуры стеклования полинонборнена можно использовать сополимеризацию норборнена с его производными, содержащими длинноцепные алкильные заместители. Другой целесообразный прием достижения этой цели – введение гибких звеньев в жесткую основную цепь за счет сополимеризации норборнена с линейными α -олефинами, и прежде всего с этиленом. Такую сополимеризацию осуществляют в присутствии каталитических систем на основе цирконоценов и соединений ванадия.

Эти сополимеры обладают прекрасными диэлектрическими и механическими свойствами: механические свойства сохраняются в интервале от 223 К до температуры размягчения. Вследствие алифатической природы полимерной цепи такие полимеры устойчивы к гидролизу, действию щелочей, кислот и полярных растворителей типа метанола и ацетона, но чувствительны к действию толуола и хлорсодержащих растворителей. Сополимеры характеризуются очень низким влагопоглощением: менее 0,01% за 24 ч при 296 К. Очень низка их проницаемость по отношению к водяным парам: в интервале 353-413 К она составляет меньше половины проницаемости полипропилена. Для переработки таких сополимеров можно применять инъекционное формование, экструзию, (пленки, листы, профильные изделия), термоформирование.

Предпочтительное направление использования сополимеров норборнена с этиленом – среды хранения оптических данных (компакт-диски). Эти сополимеры имеют преимущество перед другими применяемыми материалами, в частности, за счет высокой прозрачности.

Полинонборнен применяют вместо губчатых резин для изготовления амортизаторов, виброизоляторов, звукопоглощающих покрытий, мягких монолитных резин для различных изделий в автомобилестроении.

Синтез циклопентена

Основными сырьевыми источниками получения циклопентена являются жидкие продукты пиролиза углеводородного сырья и коксования угля, однако небольшая концентрация циклопентена в этих продуктах затрудняет его выделение. Его можно синтезировать также гидратацией циклопентанола в присутствии минеральных кислот, обработкой бромциклопентана спиртовой щелочью и другими методами. Однако все они из-за технологической сложности не нашли практического применения.

Основным способом получения циклопентена, применяемого в промышленности, является селективное гидрирование циклопентадиена, который в значительных количествах образуется при пиролизе нефтепродуктов. Содержание циклопентадиена и дициклопентадиена во фракции C_5 продуктов пиролиза изменяется от 10 до 35% в зависимости от состава сырья и условий пиролиза.

В промышленности, как правило, используют никелевый и реже палладиевый катализаторы. Процесс осуществляют при атмосферном или повышенном (до 5,0 МПа) давлении и 323-343 К с селективностью по циклопентену 90-99% при степени превращения циклопентадиена 93-99%.

Очень важной стадией в производстве циклопентена является стадия его выделения из продуктов гидрирования, так как к чистоте мономера предъявляются жесткие требования: содержание олефинов и диенов не должно превышать нескольких частей на миллион, а циклопентадиена – не более 20 частей на 1 млн.

В Советском Союзе была разработана технология получения циклопентена гидрированием циклопентадиена (ЦПД) (рис. 3.5). Схема процесса включает мономеризацию дициклопентадиена (ДЦПД), выделяемого из жидких продуктов пиролиза, гидрирование полученного циклопентадиена в циклопентен и выделение последнего ректификацией гидрогенизата.

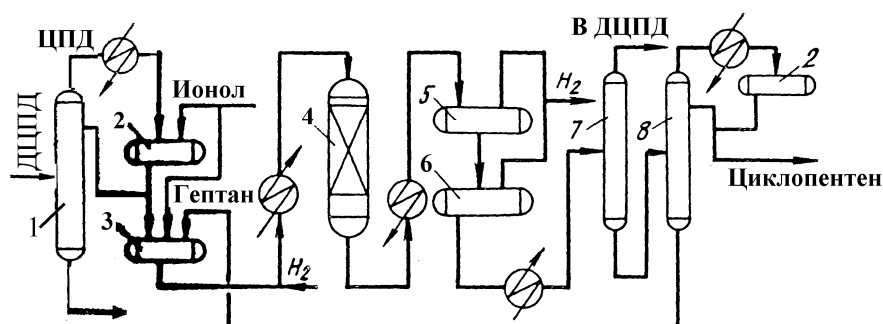


Рис. 3.5. Принципиальная технологическая схема получения циклопентена гидрированием ЦПД из жидких продуктов пиролиза нефтяного сырья на алюмопалладийсульфидном катализаторе

1 - колонна мономеризации ДЦПД; 2 - рефлюксная емкость; 3 - емкость для приготовления раствора ЦПД в гептане; 4 - реактор; 5, 6 - сепараторы; 7 - колонна выделения головной фракции с темп. кип. до 316,8 К; 8 - колонна выделения циклопентена.

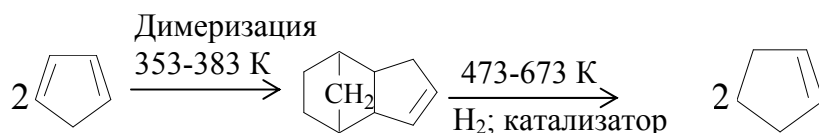
Потоки: I- ДЦПД; II- ЦПД; III – ионол; IV – гептан; V – H₂; VI - циклопентен

Этот технологический процесс характеризуется следующими особенностями:

- ингибирование свежеперегнанного циклопентадиена для предотвращения его полимеризации при хранении и нагревании проводится ионолом (0,01%);
- гидрирование циклопентадиена осуществляют в растворе более высококипящего углеводорода;
- процесс проводят в изотермических условиях;
- в процессе используют селективный алюмопалладийсульфидный катализатор, устойчивый к действию содержащихся в сырье небольших количеств серы.

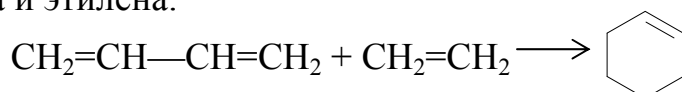
В связи со сложностью выделения циклопентадиена из фракции C₅ его сначала подвергают димеризации при 353-383 К в течение 3-4 ч, а затем димер выделяют ректификацией. Выделенный димер вновь превращают в мономер пиролизом при 473-673 К.

Превращение циклопентадиена в циклопентен протекает по схеме

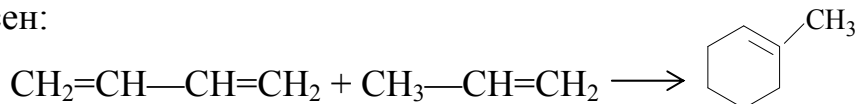


Синтез циклогексена

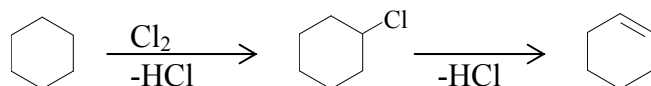
Циклогексен получают по реакции Дильса-Альдера взаимодействием бутадиена и этилена:



Аналогичным образом из бутадиена и пропилена синтезируют метилциклогексен:



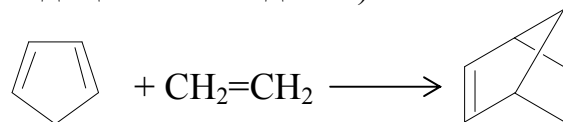
В промышленности циклогексен получают также из циклогексана через монохлорциклогексан, который в свою очередь синтезируют фотохлорированием циклогексана при низкой температуре (308 К):



Синтез норборнена

Норборнен – бицикло[2,2,1]гептен-2 –напряженный олефин с т. пл. 317-319 К, т. кип. 369 К, отличается высокой реакционной способностью.

Мономер получают по реакции Дильса–Альдера взаимодействием циклопентадиена (или дициклопентадиена) с этиленом:



Реакцию проводят при 493-503 К, давлении 0,5-2,0 МПа в отсутствие катализатора.

Глава 4

ДИЕНОВЫЕ МОНОМЕРЫ

Диеновые углеводороды - бутадиен, изопрен и хлоропрен - являются основными мономерами для получения синтетических каучуков. Ассортимент выпускаемых в настоящее время резиновых изделий превышает 100 тыс. наименований. Мировое производство синтетического каучука и по объему, и по темпам роста значительно опережает производство натурального каучука. Рост производства изделий из резины, в особенности изделий шинной промышленности, обусловил необходимость создания прочной, сориентированной на различные источники, сырьевой базы для производства этих мономеров.

Все каучуки принято делить на две большие группы: каучуки общего и специального назначения. Сведения о важнейших промышленных синтетических каучуках приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Важнейшие промышленные синтетические каучуки

Каучуки		Основная структурная единица	Общая характеристика	Области применения
Каучуки общего назначения				
Изопреновые каучуки СКИ	Стереорегулярный полиизопрен с высоким содержанием звеньев 1,4-цис	$[-\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CHCH}_2-]_n$	Высокие прочность, сопротивление раздиру, эластичность, усталостная выносливость; хорошая износостойкость	Шины, РТИ, обувь, кабельные резины, изделия бытового, пищевого и медицинского назначения, эбониты и др.
Бутадиеновые каучуки СКД, СКДЛ, СКДЛПР	Стереорегулярные полибутадиены с высоким или средним содержанием звеньев 1,4-цис	$[-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-]_n$	Высокие износостойкость, эластичность, морозостойкость, усталостные показатели	Шины, транспортные ленты и др. РТИ, кабельные резины, обувь, ударопрочный полистирол и др.
СКДСР, СКБ	Полибутадиены с повышенным содержанием звеньев 1,2	$\left[-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{C}}- \right]_n$	Высокие термостойкость, фрикционные показатели	РТИ, обувь, асбестотехнические и электротехнические изделия

Бутадиен-стирольные каучуки СКС, СКМС, ДССК	Сополимеры бутадиена со стиролом или α -метилстиролом	$\left[-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2- \right]_n -$ $\left[-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}- \right]_m$	Хорошие прочность, износостойкость, сопротивление старению	Шины, РТИ, обувь, кабельные резины, широкий ассортимент изделий различного назначения
---	--	---	--	---

Продолжение табл. 4.1.

1	2	3	4	
Каучуки специального назначения				
Хлоропеновые каучуки (наирит)	Полихлоропрен	$\left[-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$	Высокие масло-, бензо-, озон-, атмосферостойкость, стойкость к действию агрессивных сред, негорючесть	Маслобензостойкие РТИ, защитные оболочки проводов и кабелей, обкладка хим. аппаратуры, емкостей для нефтепродуктов, клеи
Полиизобутилен	Гомополимер изобутилена	$\left[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2- \right]_n$	Высокая стойкость к действию агрессивных сред, водо-, газо- непроницаемость, хорошие диэлектрические свойства, термо- и озоностойкость, совместимость с другими каучуками и полимерами	Электроизоляция, антикоррозионные покрытия, прорезиненные ткани, клеи, герметизирующие составы и др.
Бутилкаучук БК	Сополимеры изобутилена с 0,6-3,0% мол. изопрена	$\left[-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2- \right]_n -$ $\left[-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_m$	Высокие газонепроницаемость, тепло-, озон-, атмосферо-, паро-, водостойкость, стойкость к действию кислот и щелочей, диэлектрические показатели	Автокамеры, теплостойкие и др. РТИ, электроизоляция, антикоррозионные покрытия, прорезиненные ткани и др.
Этиленпропиленовые каучуки СКЭП, СКЭПТ	Сополимеры этилена с пропиленом (СКЭП) и третьим (диеновым) мономером (СКЭПТ)	$\left[-\text{CH}_2\text{CH}_2- \right]_n - \left[-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2\text{CH}}- \right]_m$	Высокие тепло-, озон-, атмосферостойкость, стойкость к окислению, действию кислот и щелочей, воды, высокие диэлектрические показатели	Автокамеры, теплостойкие, РТИ, губчатые изделия, прорезиненные ткани, изоляция проводов и кабелей

Бутадиен-нитрильные каучуки СКН	Сополимеры бутадиена с акрилонитрилом	$[-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-]_n-$ $-[\underset{\text{CN}}{\text{CH}_2\text{CH}}-]_m$	Высокие масло-, бензо-, тепло-стойкость	Маслобензостойкие РТИ, изоляционные и электропроводящие резины, каблуки и подошвы, тепло- и масло стойкие эбониты и др.
---------------------------------	---------------------------------------	--	---	---

Продолжение табл. 4.1.

1	2	3	4	
Полисульфидные каучуки (тиоколы)	Продукты конденсации $\beta\beta'$ -дихлордиэтилового или других эфиров с полисульфидом Na	$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SS}-]_n$	Высокие масло-, бензостойкость, стойкость к действию разбавленных кислот и щелочей, озона, УФ света, диэлектрические показатели, малая газо- и влагопроницаемость	РТИ, герметизирующие составы
Кремнийорганические каучуки СКТ	Полиорганосилоксаны	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \quad \\ [-\text{SiO}\text{SiO}-]_n \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	Высокие тепло-, морозостойкость, диэлектрические показатели, озон-, кислородо-, свето-, погодо-стойкость, стойкость к действию кипящей воды, растворов солей, разбавленных кислот и щелочей, гидрофобность, физиологическая инертность	Термо-, морозо-, атмосферостойкие РТИ, электроизоляция проводов, кабелей, обмоток генераторов и моторов, изделия пищевого и медицинского назначения, герметики
Фторкаучуки СКФ	Сополимеры частично или полностью фторированных олефинов	$[-\text{CF}_2\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}-]_n-[-\text{CF}_2\text{CH}_2-]_m$	Высокие тепло-стойкость и хим. инертность, стойкость к УФ-облучению, действию сильных окислителей (O_2 , конц. HNO_3 и др.), минеральных масел и растворителей, микроорганизмов, негорючесть	РТИ, изоляция проводов и кабелей, работающих в условиях высоких т-р и агрессивных сред, антикоррозионная защита хим. аппаратуры, герметики
Акрилатные каучуки	Сополимеры сложных эфи-	$[-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-]_n-[-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-]_m$	Высокие стойкость к действию	Тепло-, масло-стойкие автоде-

ров акриловой кислоты друг с другом или с акрилонитрилом	$C(O)OR \quad CN$	тепла, O_2 , O_3 , горячим, в т.ч. серосодержащим маслам и смазкам, к порезам, газонепроницаемость, адгезионные показатели	тали и др., РТИ, изоляция проводов и кабелей, цветостойкие резины, ударопрочные пластики, адгезивы, покрытия, клеи и др.
--	-------------------	--	--

Продолжение табл. 4.1.

1	2	3	4	
Уретановые каучуки СКУ	Полиуретаны, получаемые взаимодействием полиэфиров с концевыми ОН-группами и диизоцианатов	$[-CNHR\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}CORO-]_n$	Высокие прочность, износостойкость, масло- и бензостойкость, устойчивость к действию света, озона, радиации, вибростойкость	РТИ (в т.ч. цветные и прозрачные), износостойкие покрытия, массивные шины, низ обуви, искусственная кожа, герметики
Хлорсульфированный полиэтилен ХСПЭ	Полиэтилен. Содержащий хлорсульфоновые группы	$\sim\{[-(CH_2)_3CHCl(CH_2)_2-]_{12}-CH_2\overset{\overset{SO_2Cl}{ }}{CH}-\}_{17}\sim$	Высокие прочность, износостойкость, теплоустойкость, стойкость к действию озона, сильных окислителей. агрессивных сред, кипящей воды, минеральных масел, хорошие диэлектрические св-ва, совместимость с другими каучуками	РТИ, изоляция проводов и кабелей, резиновая обувь, покрытия полов, белая боковина шин, лаки и краски, прорезиненные ткани, обкладка валов и хим. аппаратуры
Пропиленоксидный каучук СКПО	Сополимер пропиленоксида с 2-8% (мол.) аллилглицидилового эфира	$[-CH_2CH(CH_3)-O-]_n-[-CH_2\overset{\overset{CH_2OCH_2CH=CH_2}{ }}{CH}-O-]_m$	Высокие стойкость к действию озона, щелочей, воды. прочность, эластичность, температуро-, тепло- и морозостойкость, удовлетворительные маслостойкость и износостойкость	Прокладки, шланги, амортизаторы, автодетали и др., прорезиненные ткани, озоностойкие покрытия

Эпихлоргидриновый каучук СКЭХГ	Гомо- и сополимеры эпихлор-гидрина с этилен-оксидом	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{O}-]_n$ $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-]_m$	Высокие масло-, бензо-, озono-, свето- и термостойкость, газо- непроницаемость, прочность связи с металлами, негорючесть (гомополимер), удовлетворительная морозостойкость	РТИ, авто- и авиадетали, рукава, уплотнители, прокладки, детали холодильных установок, герметики
--------------------------------	---	---	--	--

Каучуки общего назначения, как и натуральный каучук, используются для производства шин, различных резинотехнических изделий, от которых не требуется масло- и бензостойкость, стойкость к агрессивным средам, высоким температурам и т.д. Наиболее массовыми каучуками общего назначения являются 1,4-*цис*-изопреновый и 1,4-*цис*-бутадиеновый, доля которых в общем производстве синтетических каучуков приближается к 60%.

Каучуки специального назначения, резины из которых по отдельным показателям существенно превосходят эластомеры общего назначения, выпускаются в значительно меньшем объеме, но в более широком ассортименте.

4.1. БУТАДИЕН-1,3

Бутадиен-1,3 (дивинил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ - бесцветный газ с характерным неприятным запахом с темп. кип. 268,59 К.

Бутадиен - типичный диеновый углеводород с сопряженными двойными связями, легко полимеризуется и сополимеризуется со стиролом, нитрилами или эфирами акриловой или метакриловой кислот, винил- и метилвинилпиридинами, винил- и винилиденхлоридами, изобутиленом, изопреном и др. Бутадиен является основным мономером, применяемым в современном промышленном производстве синтетических каучуков. На бутадиене базируется производство подавляющего большинства синтетических каучуков общего назначения: стереорегулярные 1,4-*цис*-бутадиеновые, бутадиен-стирольные, бутадиен-метилстирольные, ряд синтетических каучуков специального назначения - бутадиен-нитрильные, бутадиен- метилвинилпиридиновые и др. Помимо производства синтетических каучуков, бутадиен применяется в промышленном масштабе для производства синтетических смол, адиподинитрила (в производстве полиамидов) и себациновой кислоты.

Впервые процесс получения бутадиена из этилового спирта был разработан С.В. Лебедевым (СССР). Впоследствии он получил развитие в США.

Процесс производства бутадиена по реакции ацетилен с формальдегидом (способ Реппе) впервые был реализован в Германии. Затем были разработаны процессы получения бутадиена через альдольную конденсацию ацетальдегида (Германия) и дегидратацией и дегидрированием этанола (Советский

Союз, США). В настоящее время бутадиен получают из нефтяного сырья выделением из фракции C_4 парового крекинга и дегидрированием бутана и частично бутена, также содержащихся во фракции C_4 парового крекинга.

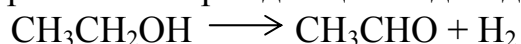
4.1.1. Способ С.В. Лебедева

На первых заводах синтетического каучука, построенных в Советском Союзе еще в начале 30-х годов, бутадиен получали по способу С.В. Лебедева путем каталитического разложения этилового спирта. На основе этого процесса в СССР впервые в мире было создано промышленное производство синтетического каучука. Процесс проводили в одну стадию:



Качественный состав продуктов реакции при превращении этанола в бутадиен свидетельствует о том, что в процессе протекают реакции конденсации, дегидрирования и дегидратации. Эти реакции проводят в одну стадию за счет использования полифункционального оксидного катализатора. Таким образом, в условиях превращения этанола реализуются следующие реакции:

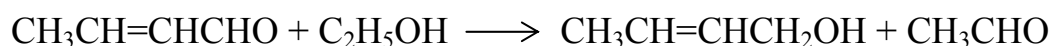
дегидрирование спирта до ацетальдегида



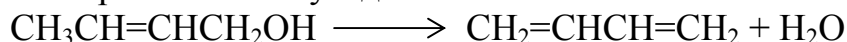
конденсации ацетальдегида в альдоль с последующим отщеплением воды и образованием кротонового альдегида



восстановление карбонильной группы кротонового альдегида водородом, отдаваемым этиловым спиртом, с образованием кротилового спирта и ацетальдегида



дегидратация кротилового спирта, сопровождающаяся перегруппировкой двойных связей с образованием бутадиена



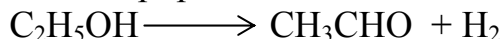
Превращение спирта в бутадиен протекает при 633-653 К на неподвижном оксидном катализаторе. В качестве побочных продуктов образуются органические соединения различных классов: углеводороды, спирты, эфиры, альдегиды и др.

Теоретический выход бутадиена составляет 58,7%, однако, вследствие протекания побочных реакций он обычно бывает несколько ниже, но остается близким к теоретическому. Основным недостатком процесса является низкая селективность. Достоинство способа - сравнительная простота аппаратного оформления технологического процесса. В настоящее время этот процесс в основном потерял промышленное значение.

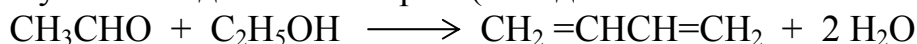
4.1.2. Способ И.И. Остромысленского

Другой способ получения бутадиена, предложенный русским химиком И.И. Остромысленским еще в 1915 г., был реализован в США в годы Второй мировой войны. В отличие от способа С.В. Лебедева этот процесс протекает в две стадии.

На первой стадии дегидрированием этанола получают ацетальдегид:



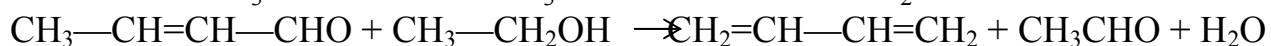
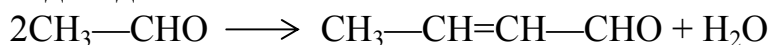
На второй стадии смесь спирта и ацетальдегида в мольном соотношении 3:1 пропускают над катализатором (оксид тантала на силикагеле):



Селективность процесса – 63,9% от теоретической.

По этой технологии дегидрирование осуществляют при 523-573 К. В качестве катализатора используют медь, нанесенную на асбестовое волокно. В качестве промоторов к катализатору добавляют 5 % оксида кобальта и 2% оксида хрома (в расчете на медь). Выход ацетальдегида на пропущенный этанол составляет 30-40% при селективности ~ 92%. Основными побочными продуктами являются масляный альдегид, этилацетат и уксусная кислота.

Вторая стадия получения бутадиена по этому способу представляет собой совместное превращение этанола и ацетальдегида в присутствии в качестве катализатора оксида тантала, нанесенного на силикагель, при 603-623 К и атмосферном давлении. Синтез бутадиена протекает через стадию образования кронового альдегида:



В годы Второй мировой войны по методу Остромысленского в США выпускалось ~ 60% всего бутадиена, использованного для производства синтетического каучука.

После 1952 г. все заводы, использовавшие этот процесс, были закрыты из-за их нерентабельности.

4.1.3. Получение бутадиена из ацетилен

В Германии часть бутадиена производилась из ацетилен, который получали из карбида кальция. Были разработаны два многостадийных процесса:

- синтез бутадиена через альдол - этот способ осуществлялся на заводах фирмы "И.Г. Фарбениндустри";

- синтез бутадиена через бутиндиол – этот способ был реализован, в частности, на заводе в г. Людвигсгафене фирмой БАСФ.

Синтез бутадиена через альдол (альдольный метод)

Альдольный метод включает четыре стадии: гидратацию ацетиленов до ацетальдегида, конденсацию ацетальдегида в альдол, гидрирование альдоля до бутиленгликоля, дегидратацию бутиленгликоля в бутадиен.

Гидратация ацетиленов в течение ряда лет являлась основным методом получения ацетальдегида, однако в последнее время этот процесс вытесняется методами, базирующимися на более дешевом сырье - этилене.

В промышленности используют метод получения ацетальдегида из ацетиленов гидратацией в жидкой фазе в присутствии ртутных катализаторов (реакция Кучерова). Впервые в промышленном масштабе она была реализована в присутствии раствора сульфата двухвалентной ртути в серной кислоте:



Сульфат ртути образуется непосредственно в реакторе гидратации из металлической ртути. Соль ртути образует с ацетиленом сложные промежуточные соединения, которые разлагаются на ацетальдегид и сульфат ртути. В связи с тем, что катализатор постепенно теряет активность, часть ртути выводится из реактора в виде шлама, а в реактор периодически вводят свежую металлическую ртуть. Синтез осуществляют при температуре $\sim 373 \text{ K}$ и давлении $0,25 \text{ МПа}$. Выход бутадиена достигает 90-97% от теоретического.

Жидкофазная гидратация ацетиленов проводится при 348-368 K в присутствии 10-20% (мас.) серной кислоты и 0,5-1,0% (мас.) ртутного катализатора (в пересчете на HgO).

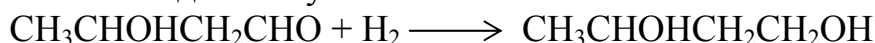
Высокая токсичность ртути привела к необходимости разработки процесса парофазной гидратации ацетиленов над нертутными катализаторами. Наибольшую активность и стабильность проявляет кадмийкальцийфосфатный катализатор. Катализатор представляет собой смесь средних фосфатов кальция и кадмия, которая содержит некоторое количество кислых фосфатов при мольном соотношении $(\text{CaO} + \text{CdO}) : \text{P}_2\text{O}_5$, равном 2,8. Процесс проводят при 623 K. На поверхности катализатора в ходе процесса накапливаются смолистые вещества. Регенерацию катализатора осуществляют смесью воздуха и водяного пара при 673-703 K.

Конденсация ацетальдегида в альдол проводится в присутствии 8-12%-ных растворов щелочи при атмосферном давлении и комнатной температуре:



Выход альдоля составляет $\sim 50\%$ на пропущенный и 84-88% на превращенный ацетальдегид.

Гидрирование альдоля в бутиленгликоль



проводят при 328-343 K и давлении 30,0 МПа. В качестве катализаторов используют нанесенные на оксид алюминия или оксид кремния металлы: Co, Ni, Cu и другие.

Процесс дегидратации бутиленгликоля с получением бутадиена

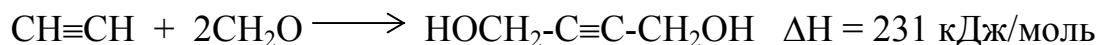


осуществляют при 543-553 К и атмосферном давлении в присутствии разбавителя - водяного пара. В качестве катализатора используют кокс или графит, пропитанные фосфорной кислотой. Выход бутадиена на этой стадии ~ 47% за один проход или 97% от теоретического.

Синтез бутадиена через бутиндиол

В годы Второй мировой войны в Германии был разработан и реализован в промышленности синтез бутадиена на основе ацетилен через бутиндиол. Бутиндиольный метод включает взаимодействие ацетилен и формальдегида с образованием 2-бутиндиола-1,4 и последующее гидрирование его в бутиндиол и бутандиол; бутандиол дегидрируют в бутадиен.

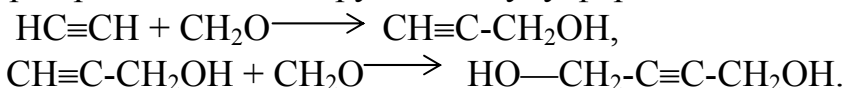
Основную стадию - конденсацию ацетилен с формальдегидом с образованием 2-бутиндиола-1,4 (метод Реппе) проводят при 373 К и 0,5 МПа.



В качестве катализатора используют ацетиленид меди, нанесенный на силикагель. Формальдегид используют в виде 8%-ного водного раствора. Выход бутиндиола достигает по ацетилену около 80% и по формальдегиду около 90%.

Синтез бутиндиола протекает в две стадии.

На первой стадии образуется пропаргиловый спирт, который в присутствии катализатора присоединяет вторую молекулу формальдегида:

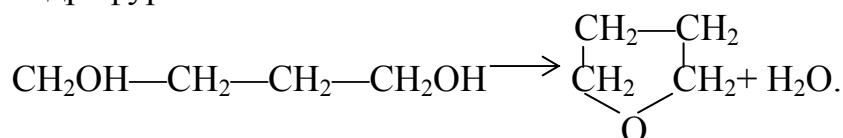


На второй стадии бутиндиол гидрируется с образованием бутандиола:



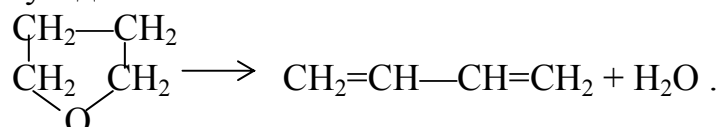
Гидрирование водного раствора бутиндиола проводят при 423-473 К и 30 МПа в присутствии медноникельхромового катализатора (9% меди, 90% никеля, 1% хрома, носитель - силикагель). Селективность образования бутандиола достигает 98%.

На третьей стадии бутандиол подвергают дегидратации с образованием тетрагидрофурана:



Дегидратация осуществляется в жидкой фазе в присутствии кислого катализатора (фосфорная кислота) при ~533-548 К и 7,0 МПа.

На заключительной стадии проводят дегидратация тетрагидрофурана с образованием бутадиена:

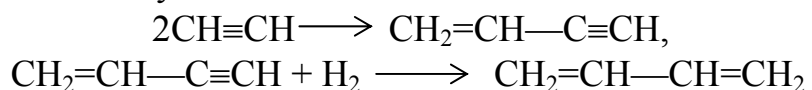


Процесс проводят при 543-553 К и 0,1 МПа в присутствии в качестве катализатора дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 , нанесенного на кокс или графит.

Метод Реппе в отличие от альдольного способа не получил широкого распространения ввиду сложности технологии.

Синтез бутадиена через димеризацию ацетилена

Этот метод включает димеризацию ацетилена с последующим гидрированием винилацетилена в бутадиен:



Метод, несмотря на относительную простоту технологии, не нашел промышленного применения главным образом из-за взрывоопасности реакционных смесей, в состав которых входит ацетилен.

Пиролиз углеводородного сырья

Техническая возможность получения бутадиена пиролизом нефтяных фракций была показана В.Б. Бызовым в России в 1916 г.

При пиролизе любого углеводородного сырья, а особенно легких бензинов, в качестве побочного продукта образуется бутадиен, количество которого зависит от целей и условий проведения процесса. Если целевым продуктом пиролиза является не только этилен, но и пропилен и бутены, то выход бутадиена может достигать 5% (мас.) на пропущенное сырье, а содержание его во фракции C_4 может колебаться от 20 до 60% (мас.).

4.1.4. Промышленные способы получения бутадиена из бутана или бутена-1

Производство бутадиена из углеводородов C_4 (*n*-бутан и *n*-бутены) методами каталитического дегидрирования является основным направлением в современной технологии получения бутадиена. В промышленности используют различные технологические варианты получения бутадиена дегидрированием углеводородов C_4 . Применяемые процессы можно условно разделить на следующие группы: дегидрирование бутана в бутены, дегидрирование бутенов; одностадийное дегидрирование бутана в бутадиен.

Характерной особенностью реакций дегидрирования с образованием олефинов является ограничение степени превращения условиями равновесия. Реакции дегидрирования всегда являются эндотермическими и, следовательно, равновесие в сторону образования ненасыщенных углеводородов должно сдвигаться с повышением температуры. Степень превращения углеводородов возрастает с повышением температуры и понижением давления. На практике при температурах выше 773-823 К даже в отсутствие катализаторов предельные уг-

леводороды претерпевают реакции изомеризации, крекинга и др. Поэтому процесс дегидрирования бутана проводят при температурах до 923-973 К, т.е. при температурах более низких, чем термодинамически оптимальные. Применение катализаторов позволяет достигнуть высокой скорости процесса при относительно низкой температуре, когда еще не существенен вклад побочных реакций. Ввиду обратимости реакций дегидрирования – гидрирования и, следовательно, способности катализаторов ускорять обратимые реакции в обоих направлениях, эти реакции катализируются одними и теми же соединениями.

При дегидрировании вследствие отщепления водорода всегда происходит увеличение объема газа и понижение давления благоприятствует повышению степени конверсии. По этой причине процессы дегидрирования проводят при давлении, близком к атмосферному, а в некоторых случаях процесс осуществляют в вакууме.

Иногда вместо применения вакуума предпочтительнее разбавлять реакционную массу газом, инертным в условиях реакции, или паром, что также приводит к снижению парциальных давлений реагентов и возрастанию равновесной степени конверсии. Снижение парциального давления позволяет также понизить температуру реакции и, следовательно, уменьшить образование побочных продуктов.

Важным параметром при проведении реакции дегидрирования является время контакта реакционной смеси с катализатором. Рис. 4.1 иллюстрирует влияние температуры и времени реакции на содержание бутенов.

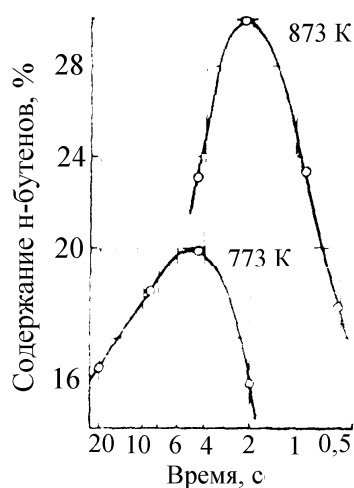


Рис. 4.1. Зависимость содержания *n*-бутенов при каталитическом дегидрировании *n*-бутана от температуры и времени реакции

Максимальный выход олефинов не соответствует рассчитанной равновесной концентрации при соответствующей температуре: он всегда значительно ниже. С увеличением времени реакции выше оптимального выход олефинов уменьшается, так как увеличивается вклад побочных реакций.

Работы по каталитическому дегидрированию *n*-бутана по двухстадийному варианту: *n*-бутан → *n*-бутен → бутадиев были начаты в США в 1920-х го-

дах. В Советском Союзе фундаментальные исследования в этой области проводили С.В. Лебедев, Н.И. Шуйкин, А.А. Баландин, Б.А. Казанский и др.

Дегидрирование углеводородов C₄-C₅ в олефины и диены

Дегидрирование бутана в бутен осуществляется в "кипящем слое" алюмохромового катализатора при температуре в реакторе 838-853 К.

Бутены выделяют экстрактивной ректификацией водным ацетоном или диметилформамидом (ДМФА). Бутены дегидрируют в реакторах с неподвижным слоем катализатора и с подводом тепла за счет разбавления исходной смеси водяным паром при 853-893 К на хромкальцийникельфосфатном катализаторе. Общий выход бутадиена - 60% (мас.) от теоретического.

В промышленности США и Западной Европы используется также одностадийный способ дегидрирования бутана до бутадиена по Гудри. По этому способу дегидрированию подвергают бутан-бутеновую смесь в соотношении 60:40 при 873 К и ~1,225 кПа в периодических реакторах с неподвижным слоем алюмохромового катализатора без внешнего теплообмена. Продолжительность процесса 7-10 мин. Регенерацию катализатора проводят выжиганием отложившегося кокса в потоке воздуха. Из продуктов дегидрирования выделяют бутадиен и бутан-бутеновую фракцию, которую направляет далее в рецикл с добавлением в нее свежего бутана. Выход бутадиена составляет до 14% (мас.) на пропущенный и до 54% (мас.) в расчете на превращенный бутан.

Оптимальная глубина дегидрирования *n*-бутана (~ 30% за проход) достигается при температуре выше 773 К, а для дегидрирования бутенов при атмосферном давлении равновесная глубина превращения даже при температуре 903 К не превышает 30%, что не приемлемо для промышленности. Увеличить выход целевого продукта можно путем снижения парциального давления, например при проведении реакции при 823 К и парциальном давлении 10,1 кПа, что соответствует разбавлению бутана в соотношении 1:10.

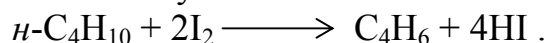
Как правило, катализаторы дегидрирования *n*-бутана состоят из оксида хрома на оксиде алюминия. В качестве промотирующих добавок используют оксиды калия, кремния или бериллия. Общее содержание добавляемых оксидов составляет 1-5%. Промотирующее влияние оказывают также некоторые оксиды лантанидов, например Pr₆O₁₁ или Nd₂O₃. В алюмохромовых катализаторах, получаемых пропиткой γ -Al₂O₃ оксид хрома находится в виде α -Cr₂O₃, имеющего корундовую структуру, которая образуется при нагревании CrO₃ в присутствии кислорода воздуха.

Окислительное дегидрирование бутана и бутиленов

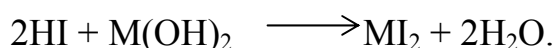
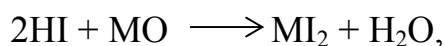
Отличительная особенность окислительного дегидрирования заключается в том, что равновесие реакции практически полностью смещено вправо. Это

позволяет проводить процесс при относительно низких температурах – 753 К. Промышленное значение имеют следующие способы окислительного дегидрирования бутана и изопентана до бутадиена и изопрена: дегидрирование в присутствии иода, кислорода и поглотителей иодида водорода (иодное дегидрирование); каталитическое дегидрирование в присутствии кислорода.

Иодное дегидрирование. Наибольший интерес представляет процесс иодного дегидрирования *n*-бутана:

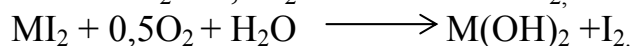
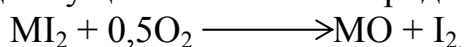


При этом очень важно создание надежных методов рекуперации (возвращение в технологический цикл в качестве реагента) и рециркуляции иода, стоимость которого в десятки раз превышает стоимость мономеров. Эффективное решение этой задачи состоит в практически необратимом связывании HI в зоне реакции оксидами или гидроксидами щелочных металлов:



В качестве поглотителя могут быть использованы оксиды марганца.

Регенерация иода осуществляется кислородом:



Из побочных реакций следует отметить образование иодидов и крекинг углеводородов.

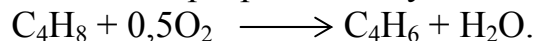
При иодном дегидрировании равновесные глубины превращения *n*-бутана значительно выше, чем при обычном дегидрировании. Так, при 823 К и одном и том же начальном парциальном давлении ~30,3 кПа (при иодном дегидрировании такое парциальное давление создается при мольном соотношении $\text{C}_4\text{H}_{10}:\text{I}_2=1:2$) равновесные расчетные составы имеют следующие значения:

	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₈	C ₄ H ₆
При обычном дегидрировании, % (мол.)	28	64	8
При иодном дегидрировании, % (мол.)	9,5	63	27,5

Таким образом, при иодном дегидрировании, т.е. при связывании водорода в виде HI, равновесные выходы бутадиена существенно увеличиваются по сравнению с выходами при обычном дегидрировании, а равновесные выходы бутенов в обоих случаях сопоставимы. Увеличение соотношения $\text{I}_2:\text{C}_4\text{H}_{10}$ приводит к резкому повышению равновесного выхода бутадиена: при увеличении этого соотношения от 1 до 4 при 823 К выход возрастает с 13 до 77%. Влияние остальных параметров аналогично их влиянию при обычном дегидрировании: равновесные выходы бутадиена увеличиваются с повышением температуры и с уменьшением парциального давления бутана.

Окислительное дегидрирование *n*-бутана можно осуществлять и в присутствии катализаторов, например молибдата кобальта. Однако предложенные на сегодня катализаторы пока недостаточно эффективны.

Каталитическое дегидрирование. Реакция окислительного дегидрирования бутенов в бутadiен практически необратима, и поэтому можно достигнуть практически полного превращения бутенов:

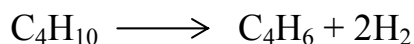


Основной побочной реакцией является предельное окисление (горение) углеводородов с образованием CO_2 и H_2O . В процессе окислительного дегидрирования бутенов протекают побочные реакции, приводящие к образованию кислородсодержащих соединений: фурана, формальдегида, ацетальдегида, акролеина, метакролеинов, муравьиной, уксусной, пропионовой и малеиновой кислот. Реакцию осуществляют при 723-773 К.

Окислительное дегидрирование олефинов до диолефинов можно проводить в присутствии например кальцийникельфосфатных или оксидных катализаторов или тех же катализаторов, что и при обычном дегидрировании, в качестве которых используют вольфрамат висмута и фосфат висмута, смесь оксидов олова и сурьмы, висмутмолибденовые и другие.

Одностадийное дегидрирование бутана в бутadiен

Одностадийный процесс дегидрирования алканов:



имеет очевидные преимущества перед двухстадийным процессом ввиду отсутствия необходимости разделения газовых смесей после каждой стадии и более низких энерго- и капитальных затрат. На рис. 4.2 представлена зависимость состава равновесной смеси при дегидрировании бутана в бутены и бутadiен от температуры и давления.

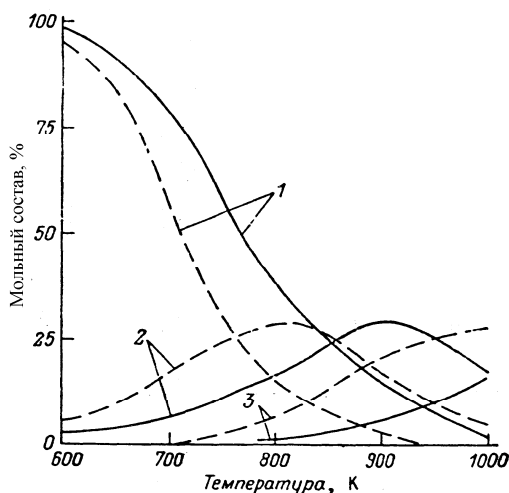


Рис. 4.2. Зависимость состава равновесной смеси при дегидрировании бутана в бутены и бутadiен от температуры и давления

Сплошные линии - 0,1 МПа, штриховые - 0,01 МПа.

1 — бутан; 2 — бутены; 3 — бутadiен

Термодинамические расчеты показывают, что равновесный выход диена существенно возрастает с повышением температуры и с уменьшением парциального давления алкана. Поскольку повышение температуры связано с потерей селективности реакции, одностадийное получение диенов из алканов было реализовано в условиях вакуумного дегидрирования. В одностадийном процессе дегидрирования используют алюмохромовые катализаторы, содержащие 18-30% оксида хрома.

Фирма "Гудри" (США) впервые реализовала процесс получения бутадиена из бутана в одну стадию (аналогично процессу получения изопрена из изопентана). В присутствии алюмохромового катализатора протекают побочные превращения бутана, бутенов и бутадиена. Применение алюмохромового катализатора исключает использование водяного пара в качестве разбавителя. Принципиальная технологическая схема этого процесса, который проводят под вакуумом (0,015-0,020 МПа) в стационарном слое катализатора, приведена на рис. 4.3.

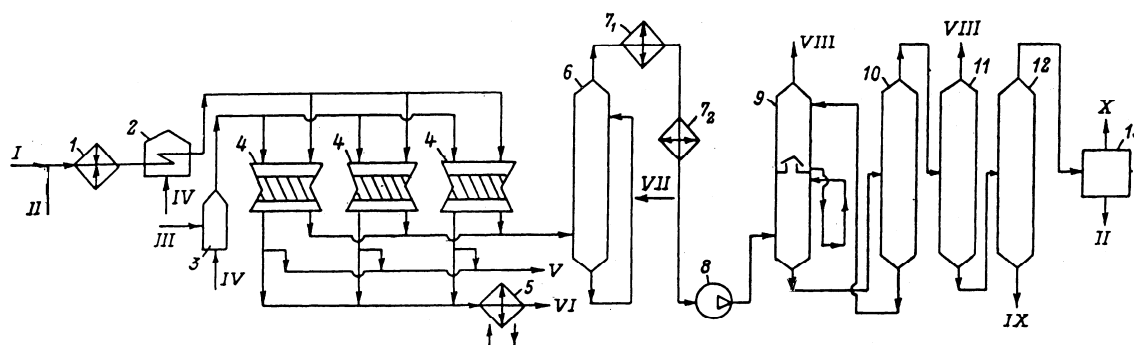


Рис. 4.3. Принципиальная технологическая схема процесса одностадийного дегидрирования бутана

1 - испаритель; 2 - трубчатая печь; 3 - топка; 4 - реакторы; 5 - котел-утилизатор; 6 - скруббер; 7 - холодильник; 8 - турбокомпрессор; 9 - абсорбер; 10 - десорбер; 11, 12 - ректификационные колонны; 13 - узел экстрактивной ректификации.

Потоки: I - свежий бутан; II - возвратная бутан-бутиленовая фракция; III - воздух; IV - топливный газ; V - линия вакуума; VI - сброс в атмосферу; VII - отдувкн в топливную сеть; VIII - углеводороды C_3 на сжигание; IX - фракция C_4-C_{12} ; X - бутадиен

Сырье - смесь бутана и возвратной бутан-бутеновой фракции - испаряется в испарителе 1 и при 313 К поступает в трубчатую печь 2. Перегретые пары сырья со скоростью 240 ч^{-1} направляют в реактор 4, где при 863-898 К и остаточном давлении 11,3-22,7 кПа происходит процесс дегидрирования. Реактор представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат диаметром 6 м и длиной 12 м. Полный рабочий цикл продолжается 21 мин. 30 с., дегидрирова-

ние - 8 мин. 15 с., продувка паром, опорожнение реактора - 2 мин. 35 с. Из реакторного блока контактный газ подают в орошаемый охлаждающим маслом скруббер 6, в котором его охлаждают до 328 К, и затем в блок выделения бутадиена.

Конверсия бутана в одностадийном процессе составляет ~20%, а выход бутадиена 50-55% на превращенное сырье. Контактный газ содержит 37-39% бутана, 23-25% бутенов, 12-13% бутадиена.

Основные параметры процессов дегидрирования алкенов C_4-C_5 приведены ниже:

Параметр	Фракция бутенов	Фракция изопентенов
Температура в реакторе, К	873-923	873-923
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	130-180	150-220
Мольное соотношение алкен:водяной пар	1:20	1:20
Температура регенерации катализатора, К	873-923	873-923
Перепад давления по слою катализатора, МПа	0,05-0,09	0,04-0,09
Степень конверсии исходного сырья, %	40	40-43
Селективность образования диена, %	85	76
Выход диена в расчете на пропущенное сырье, %	33	32-33
Содержание в контактном газе, %		
Алкенов	59	45
Диена	24	25

Выделение бутадиена

Во всех процессах бутадиен получается в смеси с другими углеводородами, близкими к нему по летучести. Выделение из таких смесей концентрированного бутадиена, используемого для производства каучука, является весьма сложной задачей. Для стереоспецифической полимеризации необходим бутадиен, тщательно очищенный от примесей других углеводородов диенового и ацетиленового ряда и соединений неуглеводородного характера. В России для стереоспецифической полимеризации применяется бутадиен с концентрацией не ниже 99% (масс.) и содержанием примесей в нем не выше (% мас.):

Ацетиленовые углеводороды.....	0,005
Аллиленовые углеводороды.....	0,01-0,03
Циклопентадиен.....	0,001
Карбонильные соединения.....	0,01
Азотистые соединения.....	0,001-0,002
(в расчете на азот)	

В табл. 4.2 приведен углеводородный состав продуктов дегидрирования бутана, бутенов и фракции C_4 пиролиза бензина.

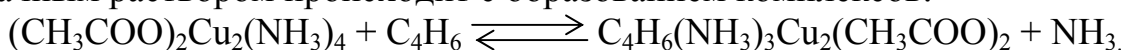
Таблица 4.2. Углеводородный состав продуктов дегидрирования бутана, бутенов и фракции C₄ пиролиза бензина (в % (мас.))

Компонент	Дегидрирование бутана			Дегидрирование бутенов		Пиролиз бензина	
	обычное на алюмохромовом катализаторе	вакуумное на алюмохромовом катализаторе	окислительное с иодом и акцептором	обычное на кальций-никель-фосфатном катализаторе	окислительное на фосфор-висмут-молибденовом катализаторе	средний при 1033 К	жесткий при 1123 К
C ₁ -C ₃	9,48	4,75	9,20	2,45	0,05	1,1	0,31
Изобутан	22,45	2,05	0,10	0,40	0,25	2,5	} 6,68
n-Бутан	50,60	47,35	14,50	7,30	8,50	9,3	
Изобутен	1,90	5,5	1,50	8,55	-	29,0	23,98
Бутен-1	10,40	9,90	2,90	18,30	4,80	14,0	6,27
Бутен-2	23,30	15,75	7,80	29,32	16,80	10,0	7,75
Бутадиен	1,50	14,00	63,10	32,95	68,80	32,7	50,08
C ₅	0,31	0,63	0,70	0,50	0,74	0,5	0,6
Вредные примеси							
Пропин	0,002	0,005	0,20	0,013	0,003	0,24	0,86
Бутин-1	0,005	0,005	0,07	0,040	-	0,11	-
Аллен	-	0,003	0,04	0,015	0,008	0,17	-
Метилаллен	0,003	0,025	0,09	0,09	-	0,04	-
Циклопентадиен	0,04	0,02	0,2	0,1	0,03	0,03	-

Для выделения бутадиена из различных бутадиенсодержащих фракций в промышленности используют два метода: экстрактивную ректификацию с различными полярными агентами и хемосорбцию медноаммиачноацетатными растворами.

При экстрактивной ректификации в качестве разделяющих агентов используют N-метилпирролидон, диметилформаид и диметилацетамид.

Хемосорбция основана на образовании комплексных соединений ненасыщенных углеводородов (преимущественно диенов) с солями металлов переменной валентности. Промышленное применение для выделения бутадиена хемосорбцией нашел способ с использованием водноаммиачного раствора ацетата одновалентной меди. Взаимодействие бутадиена и бутенов с медноаммиачным раствором происходит с образованием комплексов:



Процесс связывания бутадиена носит характер вытеснения молекулы аммиака из внутренней координационной сферы центрального атома молекулой углеводорода.

Технологические схемы установок хемосорбции включают три основные стадии:

- поглощение, на которой бутадиен вместе с небольшим количеством других ненасыщенных углеводородов растворяется в экстрагенте;
- обогащение, при котором бутены удаляются из раствора;
- десорбция, при которой бутадиен практически полностью отгоняется из раствора.

Обогащение бутадиена осуществляется за счет подачи части десорбированного бутадиена противотоком к насыщенному хемосорбенту, в результате чего поглощенные бутилены замещаются в комплексе на бутадиен.

Десорбция бутадиена может осуществляться за счет разрушения комплекса нагреванием или уменьшением парциального давления бутадиена в системе путем создания вакуума или продувкой хемосорбента инертным газом или паром.

4.2. ИЗОПРЕН

Более 130 лет известно, что изопрен является основным звеном макромолекул натурального каучука, однако до конца 1940-х годов ни один синтетический каучук не мог по комплексу свойств заменить натуральный. Ситуация в корне изменилась после открытия К. Циглером и Дж. Натта новых каталитических систем для стереоспецифической полимеризации ненасыщенных углеводородов. В результате усилий ученых многих стран (США, СССР, Италии и др.) были разработаны эффективные способы получения *цис*-1,4-полиизопрена, являющегося структурным аналогом и заменителем натурального каучука. Мировые мощности по производству синтетического изопренового каучука сегодня превышают 1,3 млн т/год.

В промышленном масштабе освоены шесть методов получения изопрена:

- из изобутилена и формальдегида;
- дегидрированием изопентана;
- окислительным дегидрированием изопентана;
- из пропилена;
- из ацетилен и ацетона;
- жидкофазным окислением углеводородов.

Почти каждый из перечисленных методов существует в нескольких технических вариантах. Одной из причин такого многообразия методов получения изопрена, в первую очередь, является возможность использования многих видов сырья.

Наиболее простой вариант получения изопрена - извлечение из фракций C_3 пиролиза нефти, содержащей обычно 15-20% изопрена. Эта фракция образуется в качестве побочного продукта при получении этилена и пропилена в количествах, не превышающих 15-20% от выхода этилена. Однако для промышленной реализации метода необходимо транспортировать эту фракцию с различных нефтеперерабатывающих заводов, что создает определенные трудности.

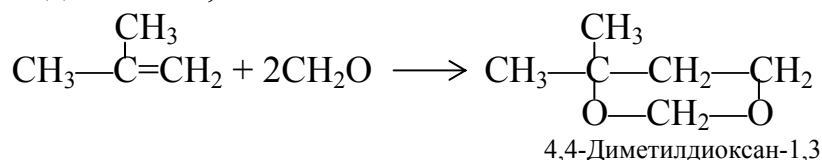
Изопентан и изопентены, обладающие углеводородным скелетом конечного продукта, являются дефицитными продуктами в связи с тем, что они широко применяются как высокооктановая добавка к качественным бензинам (не содержащим тетраэтилсвинец). Это ограничивает возможность их применения для получения изопрена.

4.2.1. Двухстадийное получение изопрена из изобутилена и формальдегида

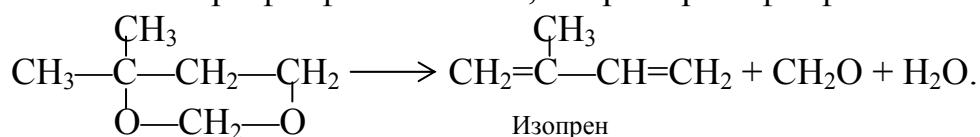
Реакцию взаимодействия непредельных соединений с формальдегидом впервые описал Х. Принс в 1917 г. Он изучал взаимодействие стирола с формальдегидом в присутствии серной кислоты как катализатора. В результате были получены формали диоксана-1,3. На возможность использования реакции Принса для получения диеновых углеводородов указывали еще в 1932 г. Фицки и Фридрихсен. В 1946 г. советские ученые М.И. Фарберов и М.С. Немцов с сотр. показали принципиальную возможность разработки высокоэффективного процесса получения изопрена этим методом. Метод был реализован в 1964 г.

Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида осуществляется в две стадии.

На первой стадии изобутилен конденсируется с формальдегидом в присутствии кислотного катализатора, например разбавленной серной кислоты, в 4,4-диметилдиоксан-1,3:

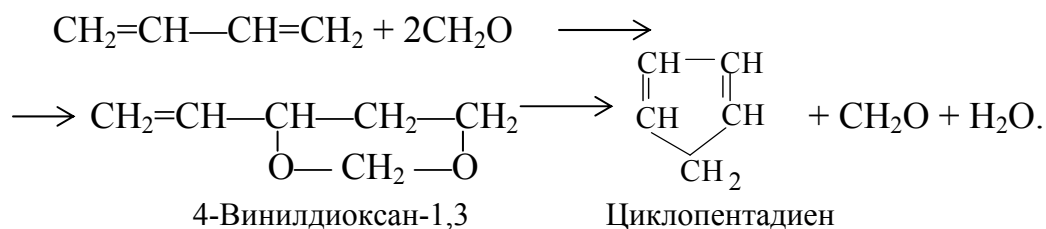
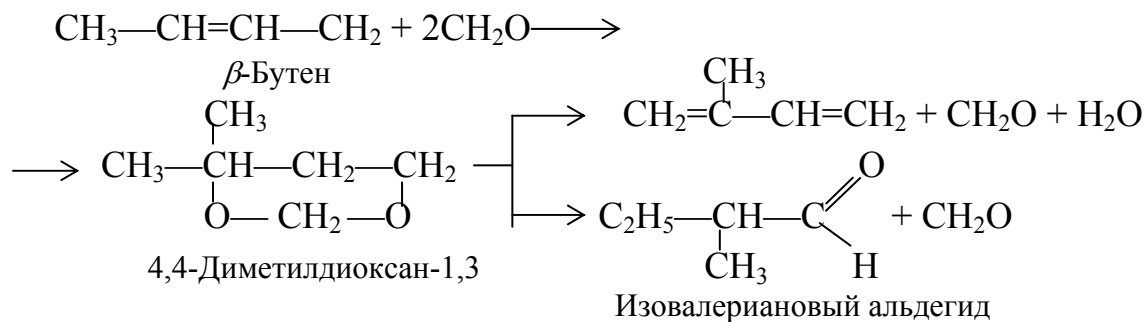
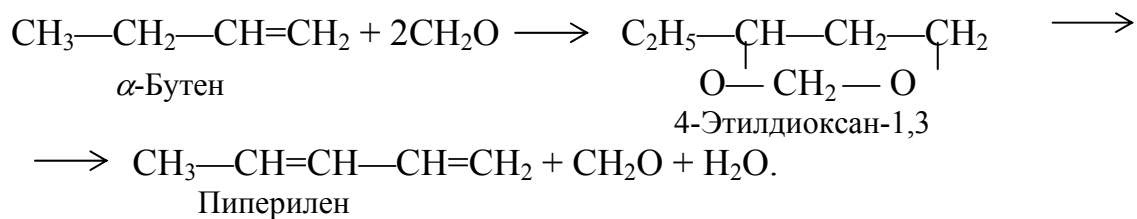


На второй стадии 4,4-диметилдиоксан-1,3 расщепляется до изопрена на твердом катализаторе фосфатного типа, например на фосфате кальция:

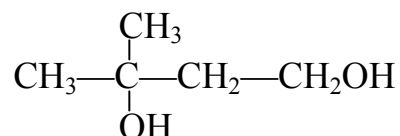


Основные реакции на каждой стадии сопровождаются многочисленными побочными превращениями. На первой стадии образуются триметилкарбинол, метилаль, диоксановые спирты, диолы, эфиры и другие соединения. Образование изопрена на второй стадии сопровождается распадом диметилдиоксана до изобутилена и формальдегида, метилдигидропирана, гексадиена, пиперилена, соединений терпенового ряда (зеленое масло) и других.

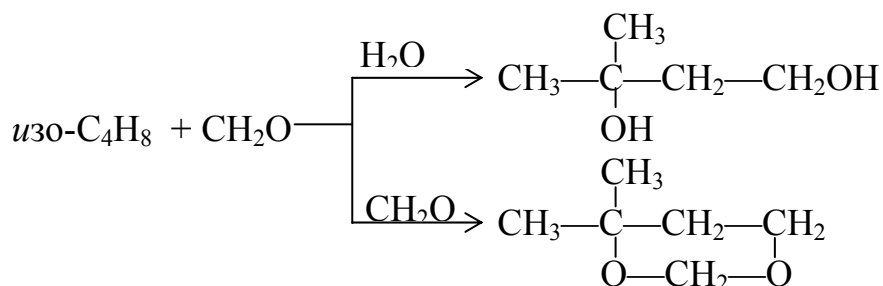
В качестве сырья преимущественно используют изобутилен, содержащийся во фракциях C_4 , выделенных из продуктов пиролиза или крекинга жидких углеводородов. Присутствие в сырье *n*-бутенов и бутадиена приводит к образованию изомерных диоксанов, при расщеплении которых получается большой набор побочных продуктов:



Наряду с основным продуктом реакции - диметилдиоксаном (ДМД) образуются также 3-метилбутандиол-1,3



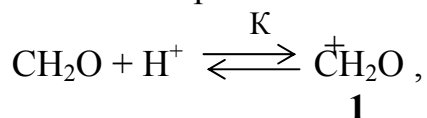
Очевидно, что образование 1,3-диметилдиоксанов может протекать параллельно с синтезом гликолей-1,3 или последовательно через стадию взаимодействия метилбутандиола с еще одной молекулой формальдегида:



Однако концентрация воды в условиях синтеза значительно выше, чем формальдегида, и более вероятным представляется синтез диметилдиоксана через метилбутандиол.

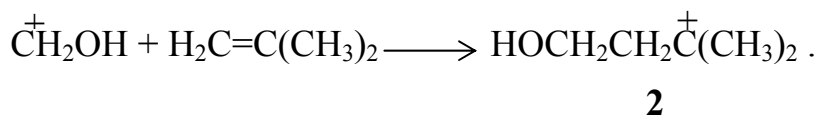
Механизм реакции

Реакция конденсации изобутилена с формальдегидом катализируется кислотами и относится к реакциям кислотного катализа. Скорость таких реакций линейно зависит от функции кислотности Гаммета. Роль катализатора заключается в протонировании кислородного атома карбонильной группы с образованием оксиметиленкарбокатиона:



где K- константа равновесия, равная 10^5 л/моль, при концентрации H_2SO_4 1-10% (мас.) и $70-100^\circ\text{C}$.

Последний присоединяется к олефину, который выступает в качестве нуклеофильного агента:



Лимитирующей стадией взаимодействия изобутилена и формальдегида является образование карбониевого иона **1**, который затем быстро подвергается последовательным превращениям. Протонизация формальдегида является быстрой обратимой реакцией, причем ее равновесие сильно смещено в сторону протонированной формы. Это означает, что в условиях катализа концентрация непротонированной формы формальдегида очень низка и в лимитирующей стадии участвует протонированная форма формальдегида. Проведенное различными исследователями изучение кинетики процесса свидетельствуют в пользу образования карбокатиона **2** как лимитирующего акта процесса. Кинетическое уравнение конденсации изобутилена и формальдегида имеет вид:

$$-\frac{d(\text{изо} - \text{C}_4\text{H}_8)}{dt} = k [\text{CH}_2\text{O}] \cdot [\text{изо} - \text{C}_4\text{H}_8]$$

где k - экспериментальная константа скорости.

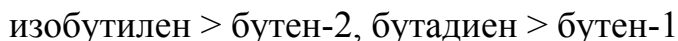
Таким образом, скорость конденсации описывается уравнением второго порядка, в котором порядок реакции по каждому реагенту равен 1. Экспериментально найденная энергия активации взаимодействия изобутилена с формальдегидом составляет 80-85 кДж/моль.

В водных растворах формальдегид присутствует, как правило, не в виде свободного карбонильного соединения, а в связанном состоянии - в виде равновесной смеси мономера, тримера $(\text{CH}_2\text{O})_3$, моногидрата-метиленгликоля $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ и полимергидратов $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{H}$. Концентрация различных гидратов зависит от температуры и содержания альдегида в растворе. При высокой температуре и низкой концентрации формальдегида в растворе преобладает метиленгликоль. Снижение температуры и увеличение содержания формальдегида благоприятствуют образованию полимергидратов.

В условиях реакции Принса протекает также гидратация олефина с образованием триметилкарбинола.

Обе реакции, в которых участвует изобутилен - взаимодействие с формальдегидом и гидратация - являются конкурирующими. При высоком соотношении формальдегид: изобутилен вклад реакции гидратации чрезвычайно мал и возрастает по мере расходования формальдегида.

Реакционная способность непредельных углеводородов в реакции Принса убывает в порядке:

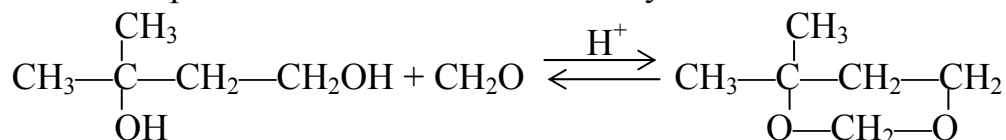


Аналогичная последовательность наблюдается и для реакции гидратации. Такой порядок изменения реакционной способности непредельных соединений связан с тем, что скорость и направление атаки электрофильного агента определяется, в первую очередь, стабильностью возникающего в процессе реакции переходного комплекса.

Изобутилен реагирует с формальдегидом на два порядка быстрее, чем другие алкены. Это позволяет использовать в качестве сырья в промышленности не чистый изобутилен, а более дешевые C_4 -фракции каталитического крекинга или пиролиза, которые содержат наряду с изобутиленом и алканами н-бутилены и бутадиен. Однако диоксаны-1,3, образующиеся при конденсации этих олефинов с формальдегидом, за исключением 4,5-диметилдиоксана-1,3, образуют при разложении диены, являющиеся нежелательными примесями или ядами, например циклопентадиен. Поэтому содержание н-бутиленов и, особенно, бутадиена в сырье жестко регламентируется, для того чтобы не усложнять последующую очистку мономера.

Превращение гликолей-1,3 в диоксаны

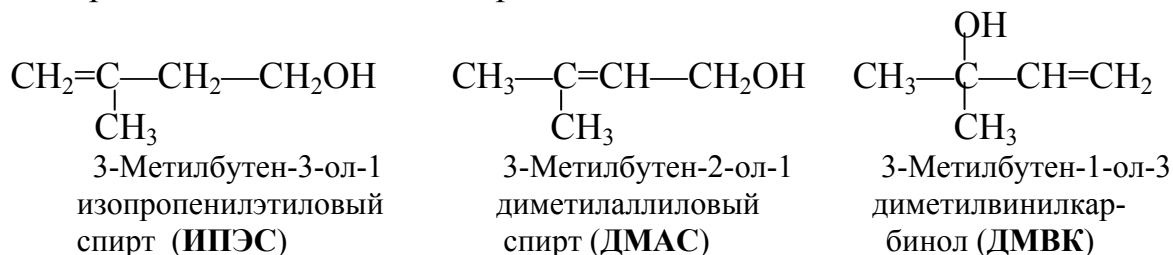
При превращении изобутилена и формальдегида в диметилдиоксан протекает обратимая ацетализация метилбутандиола:



Эта реакция протекает значительно быстрее, чем образование гликоля, и ее равновесие, также как и других реакций образования диоксанов-1,3, сминуто в сторону образования последних.

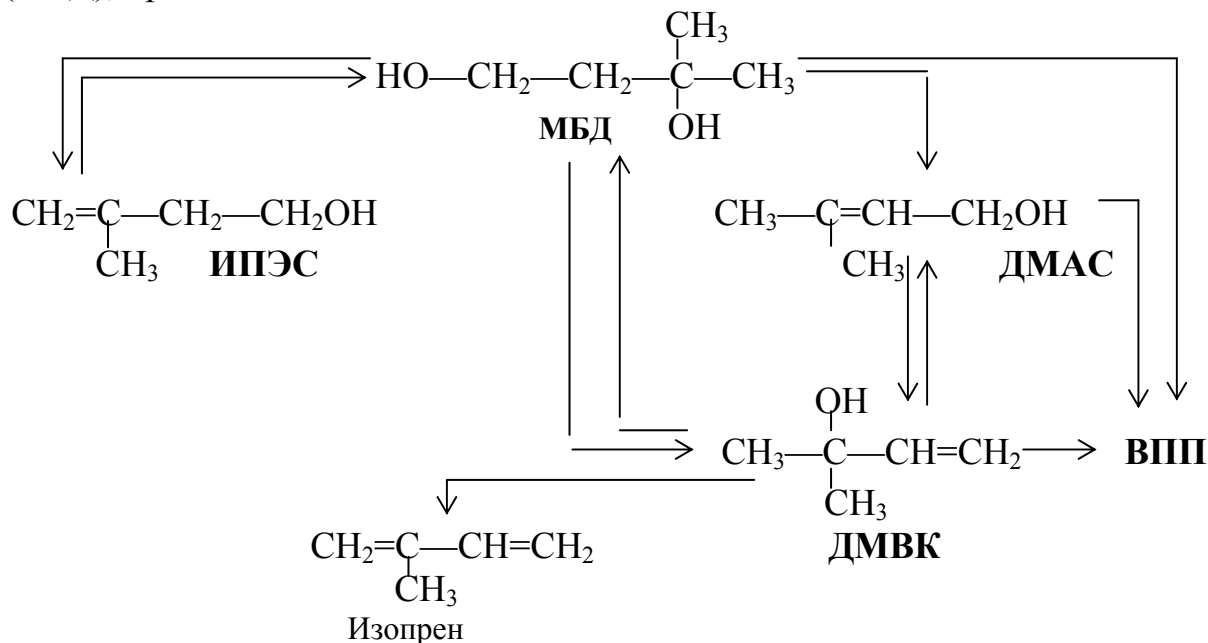
Образование изопентеновых спиртов

Наряду с диметилдиоксаном и бутандиолом в результате конденсации изобутилена с формальдегидом образуются в небольших количествах три изомерных изоамиленовых спирта:



Эти спирты являются следствием вторичных превращений метилбутандиола.

Схема превращений, протекающих при дегидратации метилбутандиола (МБД), представлена ниже:



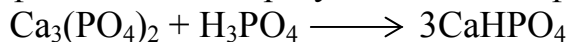
В образующихся спиртах преобладает ИПЭС, содержание которого в смеси изомерных изопентеновых спиртов составляет 55-66%. ДМВК является продуктом быстрой равновесной изомеризации диметилаллилового спирта. Более сложен вопрос о происхождении ДМАС и ИПЭС. Оба спирта могут образоваться и при дегидратации метилбутандиола и при непосредственном взаимодействии изобутилена с формальдегидом, а также по обоим вариантам. Экспериментально установлено, что ИПЭС образуется преимущественно в результате прямого взаимодействия изобутилена с формальдегидом.

Все первичные продукты реакции Принса - метилбутандиол и три изоамиленовых спирта - могут быть превращены в изопрен. В процессе конденсации изобутилена с формальдегидом эти соединения вследствие высокой реакционной способности с большой скоростью превращаются в конечные продукты реакции - диметилдиоксан и высококипящий побочный продукт (ВПП). Поэтому синтез изопрена осуществляют через стадию получения диметилдиоксана, хотя его разложение протекает в более жестких условиях, чем дегидратация спиртов и гликоля.

Превращение 4,4-диметилдиоксана-1,3 в изопрен

Вторая стадия синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида - разложение диметилдиоксана с получением изопрена - осуществляется в реакторах секционного типа с подводом тепла - перегретого до 973 К водяного пара. В качестве катализаторов используют кислые фосфаты металлов второй груп-

пы, в частности фосфат кальция. Повышение селективности на фосфатных катализаторах достигается при непрерывной активации фосфатов в самом процессе, путем подачи непосредственно в зону катализа малых количеств паровой фосфорной кислоты в смеси с водяным паром. В этих условиях на поверхности фосфата кальция образуются кислые фосфаты:



В процессе катализа на поверхности катализатора отлагается кокс, поэтому периодически через каждые 2-3 ч производится регенерация катализатора путем выжига кокса в токе воздуха, смешанного с водяным паром, при температуре свыше 773 К.

Принципиальная технологическая схема получения изопрена разложением диметилдиоксиана представлена на рис. 4.4.

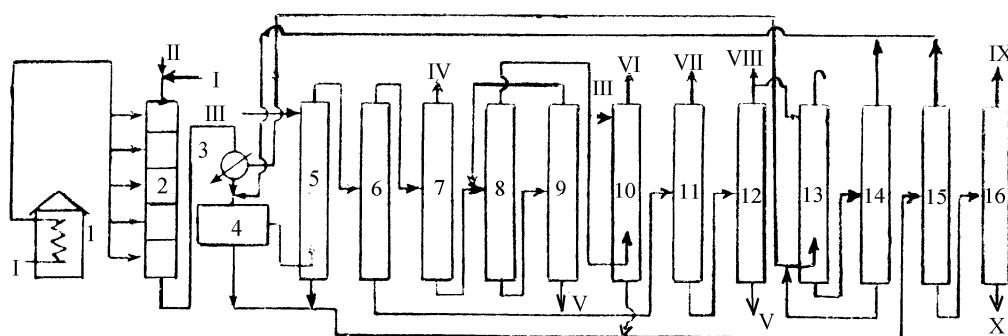


Рис. 4.4. Принципиальная технологическая схема процесса каталитического разложения диметилдиоксиана (ДМД)

1 – пароперегревательная печь; 2 – реактор; 3 – конденсатор; 4 – отстойник; 5, 10 – отмывные колонны; 6 – колонна отгонки сырого изопрена; 7 – колонна отгонки возвратного изобутилена; 8, 9 – колонны выделения изопрена-ректификата; 11 – колонна выделения фракции МДГП; 12 – колонна выделения возвратного ДМД; 13 – абсорбер; 14 – десорбер; 15 – колонна отгонки «легкой органики»; 16 – колонна рекуперации формальдегида.

Потоки: I – водяной пар; II – пары ДМД; III – промывная вода; IV – возвратный изобутилен; V – высококипящие примеси; VI – изопрен-ректификат; VII – фракции МДГП; VIII – возвратный ДМД; IX – рекуперированный формальдегид; X – сточные воды

Пары диметилдиоксиана смешивают с водяным паром и направляют в контактный аппарат 2, в который из пароперегревательной печи 1 подается также пар, нагретый до 973 К. Газовая смесь поступает в каскад теплообменников 3, в которых продукты конденсируются. Конденсат, состоящий из двух фаз – органической и водной – отстаивается в емкости 4.

Масляный слой поступает далее на отмывную колонну 5, в которой происходит экстрагирование растворенного формальдегида водой. Отмытый продукт направляется на ректификационную колонну 6, где легкие продукты, в основном изобутилен и изопрен, отделяются от неразложенного диметилдиоксиана

и других менее летучих веществ. Погон из колонны 6 подается в ректификационную колонну 7, из которой отбирается высококонцентрированный изобутилен, возвращаемый на синтез диметилдиоксана. Кубовый остаток из колонны 7 – изопрен-сырец - поступает на узел четкой ректификации (колонны 8, 9) для отделения от высококипящих примесей, преимущественно циклопентадиена и карбонильных соединений, которые подвергаются дополнительной водной отмывке в промывной колонне 10.

Кубовый остаток из колонны 11 подают в вакуумную колонну 12, в которой возвратный диметилдиоксан отгоняется от высококипящего побочного продукта второй стадии, в основном олигомеров изопрена (так называемое «зеленое масло»). Из возвратного диметилдиоксана путем ректификации можно выделить экстрагент для извлечения высококипящего побочного продукта первой стадии синтеза из водной жидкости - смесь изопропилэтилового спирта и диметилдиоксана.

Контактный газ из реактора поступает на конденсацию, осуществляемую водой и рассолом. Конденсат подается на отстой, где происходит его расслоение на масляный и водный слои. Масляный слой подвергают ректификации в двухколонной системе. При этом выделяются изобутилен, возвращаемый на первую стадию синтеза, фракция диметилдиоксан-сырца и изопрен-сырца, содержащая в незначительном количестве карбонильные соединения (альдегиды). Изопрен-сырец подается на ректификацию для получения изопрена-ректификата, который подвергают отмывке от карбонильных соединений конденсатом

Для предупреждения полимеризации изопрена в колонны отгонки изопрена-сырца и выделения изопрена-ректификата подают ингибитор полимеризации.

Одним из основных преимуществ способа получения изопрена из изобутилена и формальдегида по сравнению с другими способами получения этого мономера является высокая чистота продукта при сравнительно простых методах его выделения и очистки. Ниже приведен состав изопрена-ректификата (в % (мас.)).

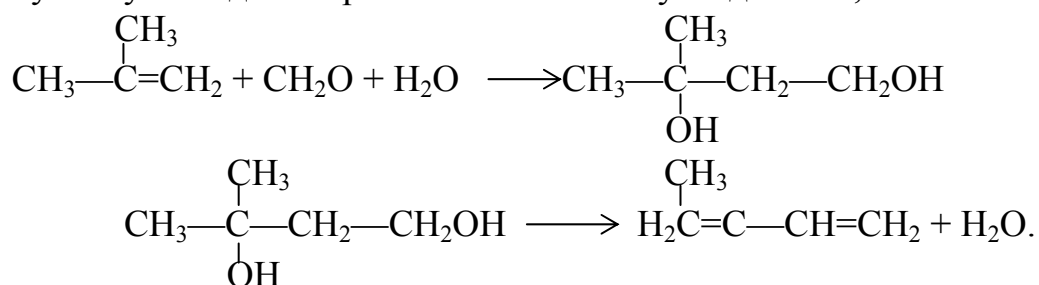
Изобутилен	0,006	Изопрен	99,69
Изопентан	0,002	Метиленциклобутан	0,0002
МЭЭ	0,015	Ацетиленистые соединения ..	0,00015
Триметилэтилен ...	0,10	Циклопентадиен	0,0001
Изопентен	0,18	Карбонильные соединения ..	0,00033

Основной недостаток процесса - образование многочисленных побочных продуктов, количество которых достигает до 0,5 т/т изопрена. Для утилизации части побочных продуктов триметилкарбинольную фракцию подвергают разложению с образованием возвращаемого в процесс изобутилена, что значительно снижает его расход на 1 т изопрена. Разложение выделяемой фракции метилгидропирана позволяет дополнительно получить до 2% изопрена.

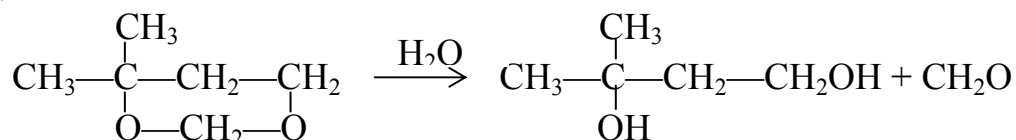
Другим недостатком этого способа получения изопрена является необходимость рекуперации формальдегида, образующегося при разложении диметилдиоксана. Этому недостатка лишен процесс, в котором в качестве промежуточного продукта получают метилбутандиол или изоамиленовый спирт, легко превращаемые в относительно мягких условиях (453-527 К) на фосфатных катализаторах в изопрен с высоким выходом. Однако созданию промышленного процесса, включающего стадию образования этих промежуточных продуктов, препятствует отсутствие методов их селективного получения. Наиболее удачный вариант получения изопрена через стадию метилбутандиола был разработан сотрудниками Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института мономеров (г. Тула) (Л.Х. Фрейдлин, В.З.Шарф, В.И.Хейвиц), изложен ниже.

4.2.2. Получение изопрена из изобутилена и формальдегида через 3-метилбутандиол-1,3

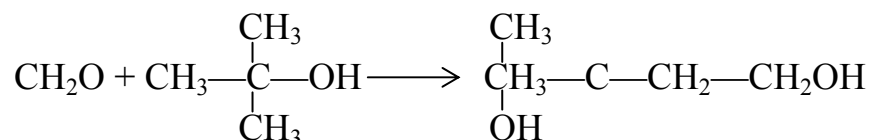
Этот вариант получения изопрена из изобутилена и формальдегида отличается от реализованного в промышленности тем, что процесс осуществляют через промежуточную стадию образования 3-метилбутандиола-1,3.



В отличие от диоксанового метода первую стадию проводят с разбавлением реакционной массы раствором формальдегида. Изобутилен конденсируют с формальдегидом в присутствии разбавленной серной кислоты как катализатора при 368 К, давлении изобутилена 1,6-2,0 МПа с образованием 3-метилбутандиола-1,3 и выходом 57% от теоретического. В качестве побочных продуктов в значительном количестве образуются триметилкарбинол, диметилдиоксан, диоксановые и изопентановые, пирановый спирты. Для повышения выхода целевого диола диметилдиоксан, который образуется в количестве 20-22% (масс.), подвергают гидролитическому расщеплению в метилбутандиол и формальдегид:



Для смещения равновесия реакции в сторону образования диола формальдегид связывается изобутиленом в 3-метилбутандиол-1,3. Вместо изобутилена можно использовать триметилкарбинол:



На второй стадии 3-метилбутандиол-1,3 дегидратируют в изопрен в присутствии гомогенных или гетерогенных катализаторов. Гомогенную дегидратацию осуществляют в присутствии 4-5% (масс.) серной кислоты при 373-383 К. Выход изопрена на превращенный диол составляет 82% от теоретического. Гетерогенную дегидратацию 3-метилбутандиола-1,3 проводят в присутствии фосфата калия при 473-523 К, выход изопрена составляет 80-90% от теоретического.

Синтез осуществляется при следующих оптимальных условиях:

Массовое отношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_2\text{O}$	20
Концентрация CH_2O , % (масс.)	5-7
Концентрация H_2SO_4 , % (масс.)	3-4
Температура реакции, К.....	368
Давление C_4H_8 , МПа	1,6-2,0
Мольное отношение изо- $\text{C}_4\text{H}_8:\text{CH}_2\text{O}$	2

Выход метилбутандиола на превращенный формальдегид составляет 62-64% при конверсии формальдегида 96,4-96,8 %. Однако даже в этих условиях при высоком разбавлении формальдегида происходят ацетализация образующегося метилбутандиола и вторичные превращения формальдегида. Разложение образующейся смеси на твердом катализаторе без предварительного разделения практически невозможно, а другой эффективный способ извлечения метилбутандиола пока не разработан.

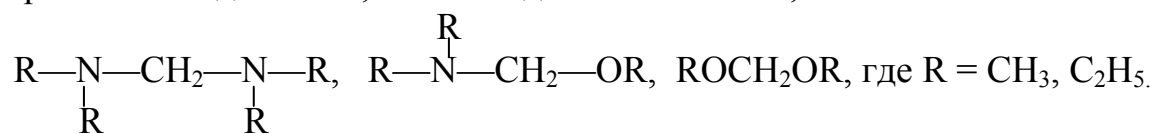
В табл. 4.3 сравниваются требования к чистоте изопрена и предельно допустимые концентрации вредных примесей в изопрене для стереоспецифической полимеризации, принятые в действующих в России технических условиях, и требования к чистоте изопрена, получаемого по методу фирмы "Филипс Петролеум".

Таблица 4.3. Требования к чистоте изопрена, применяемого для стереоспецифической полимеризации

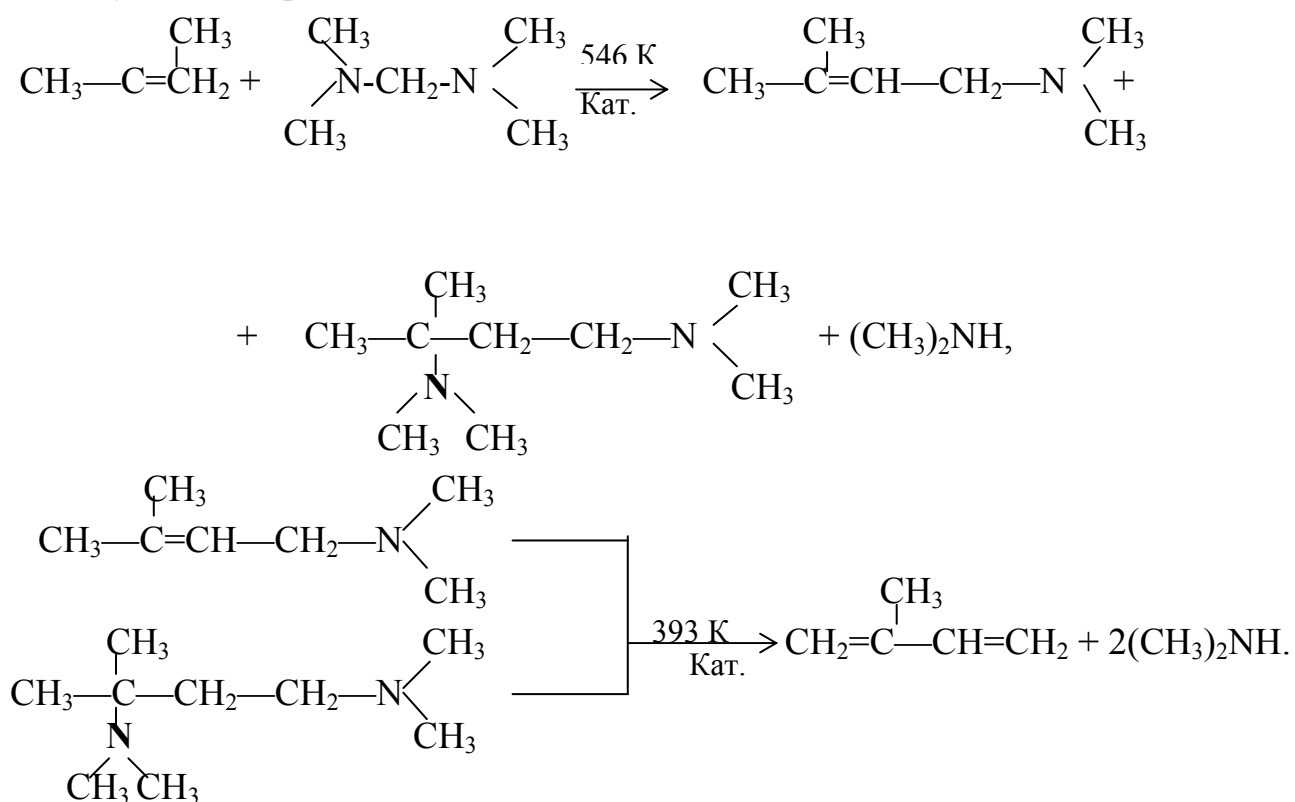
Соединения	Технические условия (Россия)	Проект отраслевого стандарта (Россия)	Требования фирмы "Филипс Петролеум" (США)
Изопрен, % не менее	$\geq 99,0$	$\geq 99,0$	99,0
Примеси, % не более			
амилены	$\leq 1,0$	$\leq 1,0$	Не указаны
пиперилен	$\leq 0,4$	$\leq 0,02$	$\leq 0,01$
циклопентадиен	$\leq 0,0005$	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0001$
α -ацетилены	$\leq 0,0004$	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0010$
карбонильные	$\leq 0,0009$	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0010$
сернистые	$\leq 0,0005$	$\leq 0,0003$	Не указаны
азотистые	$\leq 0,0005$	$\leq 0,0003$	То же

4.2.3. Получение изопрена из изобутилена и метилала

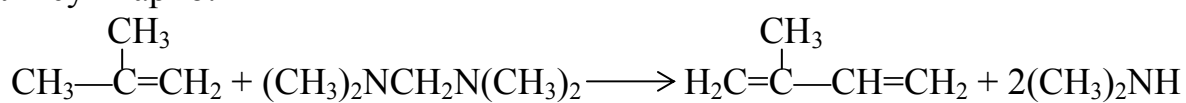
Применение в процессе получения диоксана водного раствора формальдегида приводит к образованию большого количества побочных продуктов. Более перспективным вариантом является использование не формальдегида, а соединений, в которых метиленовая группа является подвижной и реакционно-способной в отношении изобутилена. При взаимодействии изобутилена с формальдегидом CH_2 -группа фактически переходит в интермедиат от формальдегида. Из соединений, обладающих подвижной метиленовой группой, могут применяться диамины, амины и диалкосиметаны, в частности метилаль:



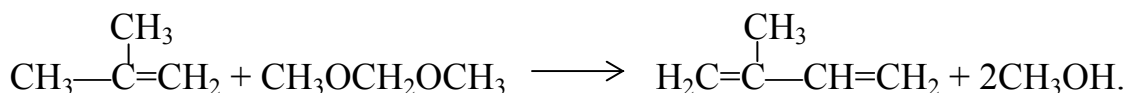
При этом диамин или диалкосиметан может образовывать соответствующие диамины, диэфиры, ненасыщенные амины или эфиры, из которых легко получать изопрен:



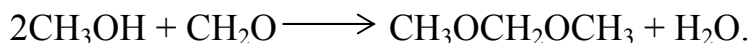
Или суммарно:



Аналогичная реакция протекает при взаимодействии изобутилена с метилалем, который оказался более стабильным, чем бисамин:



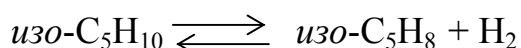
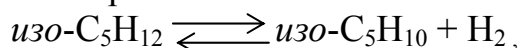
Метилаль широко применяется в синтезе изопрена и может быть количественно получен при взаимодействии формалина с метанолом в присутствии кислого катализатора:



Метод не нашел широкого применения в промышленности.

4.2.4. Получение изопрена дегидрированием углеводородов C₅

Каталитическое дегидрирование предельных, непредельных или алкилароматических углеводородов является основным промышленным способом производства бутадиена, изопрена и стирола. Дегидрирование может быть осуществлено двумя способами: одностадийным и двухстадийным. Двухстадийным способом изопентан на первой стадии дегидрируется в изоамилены, которые выделяют из изопентан-изоамиленовой смеси. Далее изоамилены дегидрируют в изопрен:



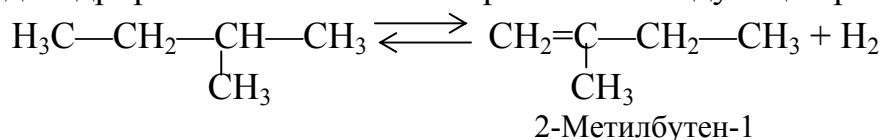
Одностадийный способ отличается от двухстадийного тем, что дегидрирование изопентана и изопентан-изоамиленовых смесей проводят на одном катализаторе без промежуточного разделения изопентана и изоамиленов. Важным достоинством двухстадийного способа является возможность применения на каждой стадии высокоселективных катализаторов. Однако необходимость разделения продуктов после каждой стадии и высокая энергоемкость значительно подрывают конкурентные способности двухстадийного способа по сравнению с одностадийным. Одностадийное дегидрирование предельных углеводородов в диены выгодно отличается от двухстадийного упрощенной технологической схемой, что обусловлено отсутствием необходимости разделения продуктов после стадий и, соответственно, более низкими капитальными затратами на тонну продукции и низкой энергоемкостью.

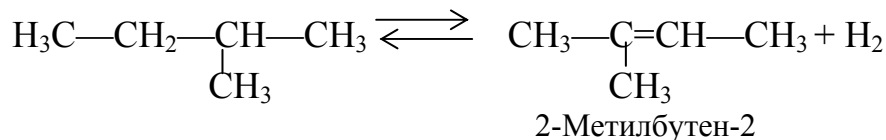
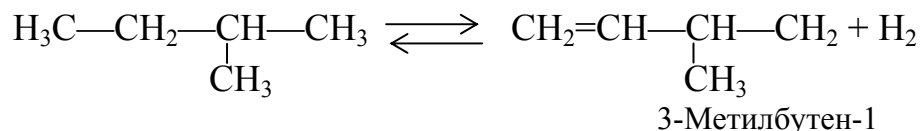
Двухстадийное дегидрирование изопентана в изопрен

Дегидрирование предельных углеводородов, и в частности изопентана, является последовательной обратимой эндотермической реакцией:



При дегидрировании изопентана протекают следующие реакции:





При этом образуются три изомера изопентенов: 2-метилбутен-1, 3-метилбутен-1 и 2-метилбутен-2. Последний метилбутен (триметилэтилен) образуется в количестве около 65%.

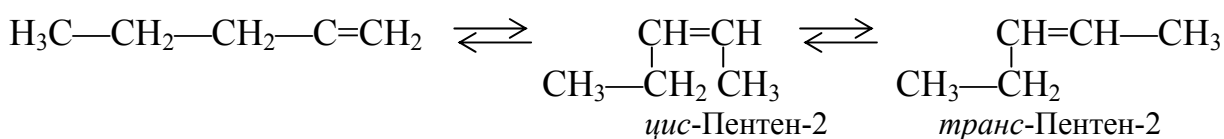
Кроме этих реакций протекает также большое число побочных реакций, причем по мере усложнения строения молекул количество побочных реакций при каталитическом дегидрировании возрастает. Наиболее важными побочными реакциями являются следующие:

- скелетная изомеризация изопентена $\text{изо-}\text{C}_5\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{н-}\text{C}_5\text{H}_{12}$;

- изомеризация с миграцией двойной связи в изопентенах



- изомеризация с миграцией двойной связи в н-пентенах



- крекинг исходных, промежуточных и целевых продуктов;

- более глубокое дегидрирование, сопровождающееся циклизацией, ароматизацией и образованием соединений с тройными связями;

- взаимодействие олефинов и диеновых углеводородов с водяным паром с образованием кислородсодержащих соединений;

- коксообразование.

При дегидрировании изопентана в изоамилены кроме целевого продукта образуются также легкие углеводороды C₁-C₄, тяжелые углеводороды C₆ и выше, а также CO, CO₂, кокс. Получение изопрена из изопентана по сравнению с получением бутадиена из бутана осложняется тем, что при дегидрировании изопентана образуется значительно больше изомеров, чем при дегидрировании н-бутана.

Общие сведения о технологии дегидрирования изопентана в изопентены. В промышленности разработаны различные технологические варианты дегидрирования изопентана в изоамилены: дегидрирование в адиабатическом реакторе с движущимся слоем катализатора, дегидрирование в "кипящем слое" пылевидного катализатора.

Дегидрирование изопентана осуществляют обычно на алюмохромовом катализаторе, промотированном K_2O . Алюмохромолитиевый, алюмохромосвинцовый и алюмохромозинковый катализаторы обладают более низкой активностью, чем алюмохромовый катализатор, промотированный оксидом калия. Принципиальная технологическая схема (рис. 4.5) дегидрирования изопентана в "кипящем слое" пылевидного катализатора разработана и осуществлена в полупромышленном масштабе в Научно-исследовательском институте мономеров для синтетического каучука (г. Ярославль, Россия).

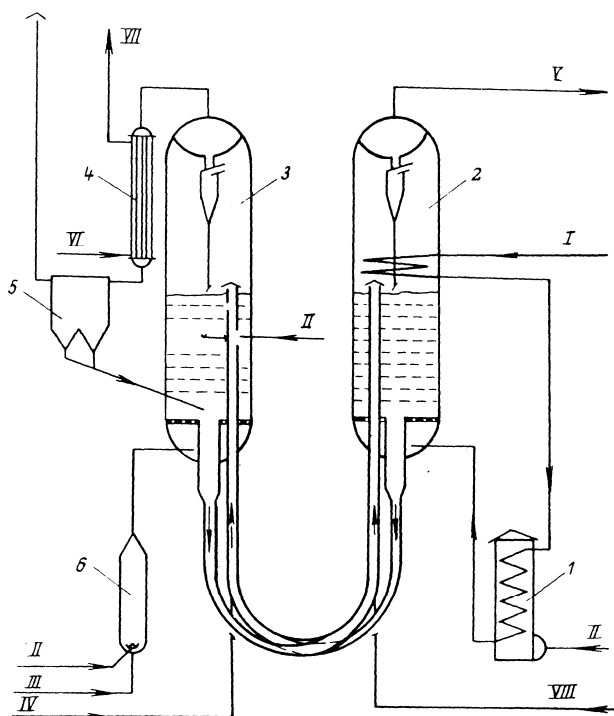


Рис. 4.5. Принципиальная технологическая схема дегидрирования изопентана в "кипящем слое" пылевидного катализатора

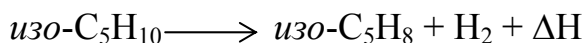
1 – перегревательная печь; 2 – реактор; 3 – регенератор; 4 – котел-утилизатор; 5 – электрофильтр; 6 – топка.

Потоки: I – изопентан; II – топливо; III – воздух под давлением; IV – воздух для транспортировки катализатора; V – контактный газ; VI – паровой конденсат; VII – пар; VIII – азот для транспортировки катализатора

Ниже приведены основные показатели процесса в "кипящем слое":

Температура верха "кипящего слоя", К	813- 863
Давление над "кипящим слоем", МПа	0,13-0,15
Объемная скорость сырья, $нм^3/м^3$ кат.ч.	100-180
Плотность кипящего слоя в реакторе, $кг/м^3$	750
Суммарный выход изопрена и изопентена на пропущенную фракцию изо- C_5 , % (масс.).....	28-32
Суммарный выход изоамиленов и изопрена на разложенную фракцию изо- C_5 , % (масс.).....	68-71

Дегидрирование изопентенов в изопрен. Дегидрирование изопентенов в изопрен



является обратимой эндотермической реакцией.

Теплота реакции ΔH зависит от структуры исходного изоамилена: при дегидрировании 2-метилбутена-2 она составляет 137,830 кДж/моль, 3-метилбутена-1 – 123,513 кДж/моль, а 2-метилбутена-1 – 131,248 кДж/моль.

В табл. 4.4 приведены равновесные составы смеси при дегидрировании изоамиленов при атмосферном давлении.

Таблица 4.4. Состав равновесной смеси при дегидрировании изопентенов при атмосферном давлении

Т, К	Содержание, % (мол.)		
	<i>изо-C₅H₁₀</i>	<i>изо-C₅H₈</i>	H ₂
700	94,2	2,9	2,9
800	79,6	10,2	10,2
900	53,2	23,4	23,4
1000	25,2	37,4	37,4

Влияние разбавления равновесной смеси изопентенов инертным разбавителем на равновесную глубину дегидрирования иллюстрируется следующими данными:

<i>изо-C₅H₁₀</i> :разбавитель, моль:моль.....	1:0	1:1	1:3	1:5	1:7	1:10
Равновесная глубина дегидрирования, %.....	11,4	15,4	20,9	24,8	27,9	31,8

При одинаковых условиях равновесные глубины дегидрирования *изо*-амилена и *n*-бутилена различаются незначительно.

Промышленное дегидрирование изоамиленов осуществляют на твердых катализаторах, содержащих, как правило, в качестве каталитически активных компонентов оксиды железа и хрома. Ниже приведен типичный состав хромжелезоцинкового катализатора, (в % (мол.)).

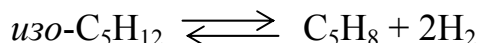
CrO₃ - 0,5; Cr₂O₃ - 5-6; ZnO - 2-4; Fe₂O₃ - 15-17; ZnCr₂O₄ - 45-50; FeCr₂O₄ - 20-25.

Одностадийное дегидрирование изопентана в изопрен

При получении изопрена двухстадийным дегидрированием изопентана каждую стадию проводят в различных по конструкции реакторах и на различных катализаторах, что усложняет и удорожает технологическую схему. Кроме того, большие проблемы создает разделение изопентан-изоамиленовых смесей,

получаемых на первой стадии процесса. Одностадийный процесс лишен этих недостатков.

Одностадийное дегидрирование изопентана в изопрен



является эндотермической реакцией. Фактически протекают две последовательные реакции: дегидрирование изопентана в изопентены и получение изопрена из изопентенов. Выходы целевого продукта строго контролируются термодинамикой процесса. При атмосферном давлении и температуре около 773 К содержание изопрена в равновесной изопентан-изопентен-изопреновой смеси менее 1%, а при 873 К доля изопрена достигает 10%. Увеличению равновесного содержания изопрена благоприятствует понижение парциального давления исходного углеводорода. Так, при температуре около 800 К и парциальном давлении 0,02 МПа равновесная смесь содержит около 10% изопрена, а при том же давлении и температуре 873 К доля изопрена возрастает до 33%. Понижение парциального давления углеводорода можно обеспечить не только проведением реакции под вакуумом, но и разбавлением исходного сырья инертным разбавителем, например водяным паром. Таким образом, термодинамически выгодными условиями проведения дегидрирования изопентана в изопрен являются высокая температура (выше 900 К) и низкое парциальное давление пара изопентана в реакционной смеси.

Производство изопрена одностадийным дегидрированием включает собственно дегидрирование изопентана, выделение из контактного газа фракции углеводородов C_5 , выделение концентрированного изопрена и его очистку.

Дегидрирование изопентан-изопентеновых смесей в изопрен проводят при пониженном парциальном давлении углеводородов, что достигается применением инертного разбавителя или созданием вакуума в реакторе.

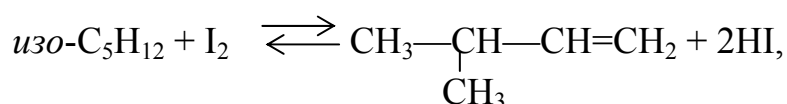
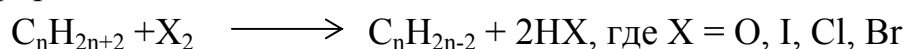
Простота аппаратурно-технологического оформления процесса с регенеративным циклом обуславливает низкий уровень капитальных вложений и эксплуатационных затрат; гибкость процесса в отношении сырья, так как на одной и той же установке можно перерабатывать фракции C_5 любого состава.

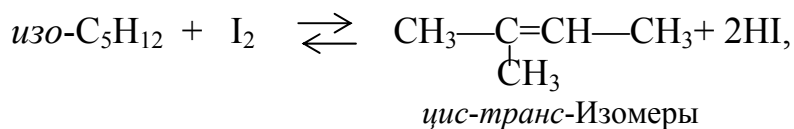
В России этот процесс разработан специалистами НПО "Ярсинтез" (г.Ярославль).

Двухстадийное окислительное дегидрирование изопентана в изопрен

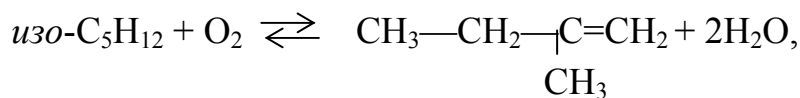
Окислительное дегидрирование изопентана. При окислительном дегидрировании изопентана протекают следующие реакции:

- дегидрирование изопентана до изоамиленов

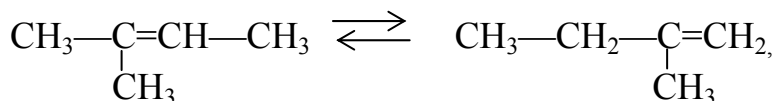
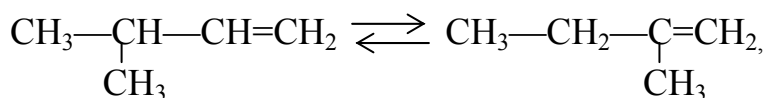
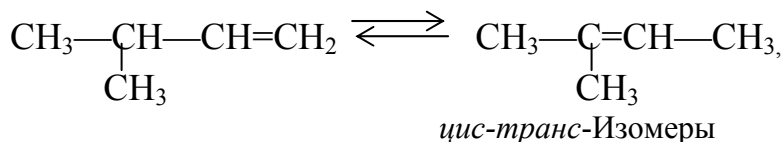




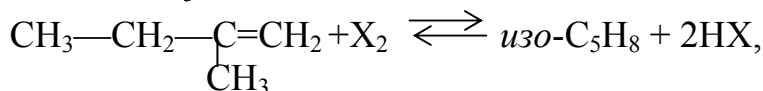
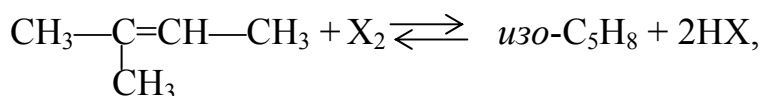
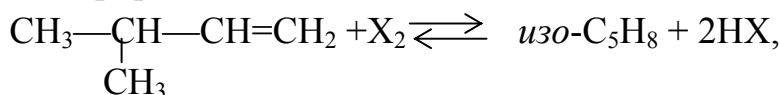
если $X=O$, то



- изомеризация изопентенов с миграцией двойной связи



- дегидрирование изопентенов



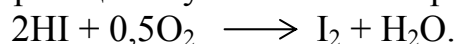
а также скелетная изомеризация изопентана и изопентена, крекинг углеводородов, горение углеводородов.

Основным достоинством реакций окислительного дегидрирования углеводородов C_4 и C_5 с образованием бутадиена и изопрена является их практическая необратимость. Отсутствие термодинамических ограничений позволяет значительно увеличить выходы диенов и проводить процесс при более низких температурах по сравнению с реакциями обычного дегидрирования.

Первые сообщения о применении кислорода в процессе дегидрирования олефинов появились в 1934-1935 гг. До середины 60-х годов для окислительного дегидрирования углеводородов применялись в основном известные висмут-молибденовые и сурьмянооловянные катализаторы окисления и окислительного аммонолиза углеводородов. Дальнейшие исследования привели к разработке катализаторов двух типов: катализаторов на основе оксидов молибдена, вольфрама, фосфора, сурьмы и урана и катализаторов на основе железа. Каталитические системы для окислительного дегидрирования олефинов - фосфат висмута и вольфрамат висмута - были предложены в конце 1959г., а в начале 1960 г. появился новый катализатор - оксид молибдена (или другие соединения молиб-

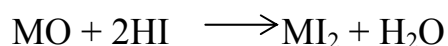
дена), промотированный оксидом висмута. В дальнейшем для окислительного дегидрирования олефинов были предложены фосфаты, молибдаты, вольфраматы индия или его оксида на носителе, а также катализаторы, состоящие из оксидов молибдена, титана, сурьмы, висмута, меди, кобальта, олова, свинца и кадмия, их солей или смесей с оксидами фосфора, висмута или теллура. С 1964 г. проводились широкие исследования по разработке катализаторов окислительного дегидрирования олефинов на основе ферритов некоторых металлов, например магния, кальция, цинка, стронция, кадмия, бария, марганца, кобальта, никеля. Выходы бутадиена на лучших образцах составляли 65-70 % при избирательности ~ 90%.

Наиболее эффективным акцептором водорода является иод. Иод одновременно катализирует процесс дегидрирования. Однако стехиометрия реакций такова, что для получения одного моля изопрена необходимо два моля иода. Очевидна экономическая нереальность осуществления такого процесса. Расход иода можно значительно уменьшить, если в условиях реакции конвертировать иодид водорода в элементарный иод. Эффективным способом регенерации является введение в реакционную смесь кислорода:

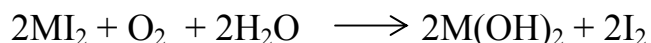
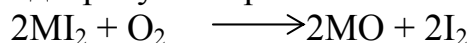


При этом снижается не только расход иода, но и возрастает селективность процесса. Однако окислительное дегидрирование иодом в присутствии кислорода также не полностью решает проблему расхода иода, так как выход иодистых соединений достаточно высок.

Более эффективным способом сокращения расхода иода является применение твердых акцепторов иодистого водорода. Акцепторы связывают иодид водорода:



В качестве акцепторов могут применяться оксиды и другие соединения щелочных и щелочноземельных металлов, металлов переменной валентности и другие в виде расплавов либо нанесенные на твердые инертные носители - оксид алюминия, силикагель и др. Акцепторы иода должны быть выведены из зоны реакции и подвергнуты обработке чистым кислородом или воздухом:



Выделившийся иод и регенерированный катализатор возвращаются в зону реакции. В процессе дегидрирования с иодом достигается довольно высокая селективность, что связано с ингибированием иодом реакций крекинга и глубокого окисления углеводородов.

Процесс этого типа реализован в промышленности.

Окислительное дегидрирование изопентенов. В отличие от окислительного дегидрирования бутиленов процессы окислительного дегидрирования изоамиленов в изопрен не получили значительного развития. Наиболее селек-

тивными катализаторами в реакции превращения изоамилена в изопрен являются оксиды железа, ванадия, молибдена, магния. Очевидно, что общность закономерностей изменения активности оксидов металлов в реакциях окислительного дегидрирования *n*-бутиленов и изопентенов позволяет предполагать, что известные эффективные катализаторы окислительного дегидрирования *n*-бутиленов будут катализировать и реакцию окислительного дегидрирования изоамиленов. В качестве катализаторов могут быть использованы фосфат железа со сверхстехиометрическим избытком фосфора. Выход изопрена достигает 70-80% при избирательности 80-90% (разбавление водяным паром 20-30 моль/моль изопентена). Хорошими каталитическими свойствами обладают ферриты марганца и магния, молибденсурьмяные, ураносурьмяные, оловосурьмяные, висмутмолибденовый катализаторы.

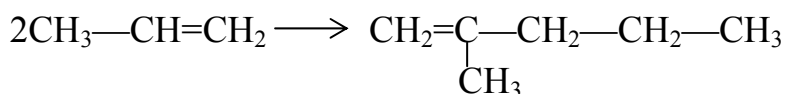
4.2.5. Получение изопрена из пропилена

Синтез изопрена из пропилена был впервые предложен Гориним и Обладом в 1946 г. Процесс предполагает димеризацию пропилена на алюмосиликатном катализаторе с последующим термическим крекингом димера. Однако выход изопрена был низким. В 1960-е годы возродился интерес к этому процессу. Синтез изопрена через стадию димеризации пропилена приобрел практический интерес после открытия К. Циглером селективной олигомеризации низших олефинов в присутствии алюминийорганических катализаторов.

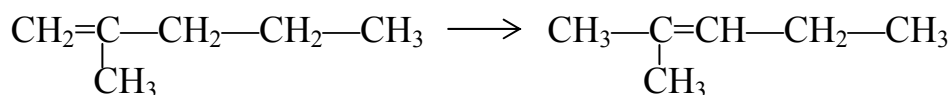
Димеризация пропилена в присутствии твердых кислотных катализаторов протекает по механизму катионной олигомеризации олефинов. При этом образуется смесь изомерных димеров, из которых пиролизом 2-метилпентена-2 можно получить изопрен.

Процесс включает следующие стадии:

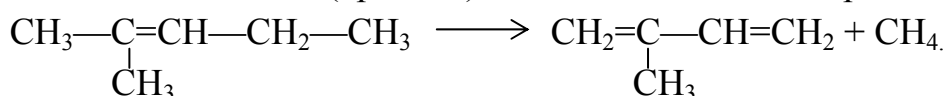
- димеризацию пропилена с образованием 2-метилпентена-1



- изомеризацию 2-метилпентена-1 в 2-метилпентен-2



- деметанизацию (крекинг) 2-метилпентена-2 с образованием изопрена

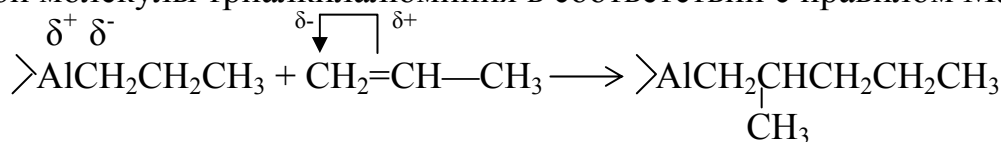


Димеризация пропилена

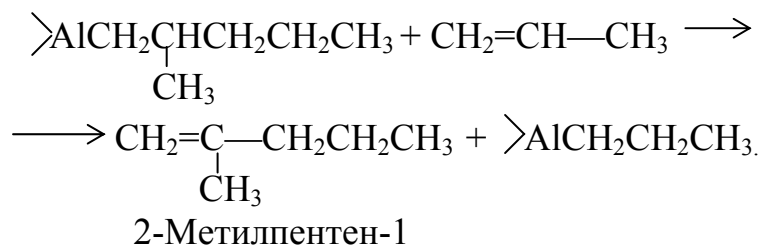
Применяемый для олигомеризации олефинов фосфорнокислотный катализатор, а также катализаторы на основе оксида кремния и пероксида молибдена оказались неэффективными в реакции димеризации. Эффективным ката-

лизатором является трипропилалюминий, применение которого позволяет проводить реакцию селективно с выходом до 45% (мас.) при 423-473 К и давлении 20,0 МПа.

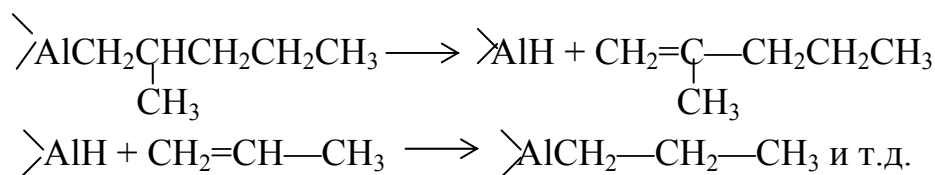
Первоначальный акт реакции - присоединение к пропилену поляризованной молекулы триалкилалюминия в соответствии с правилом Марковникова:



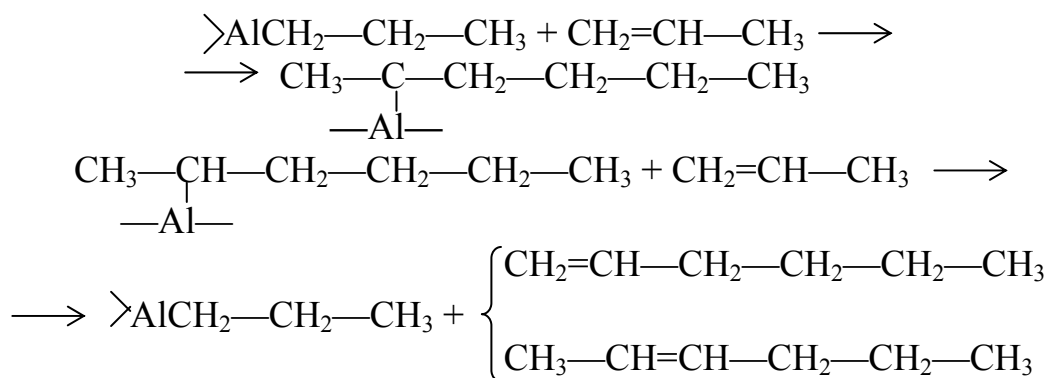
Далее образовавшийся триизогексилалюминий при взаимодействии со второй молекулой пропилена распадается с образованием 2-метилпентена-1:



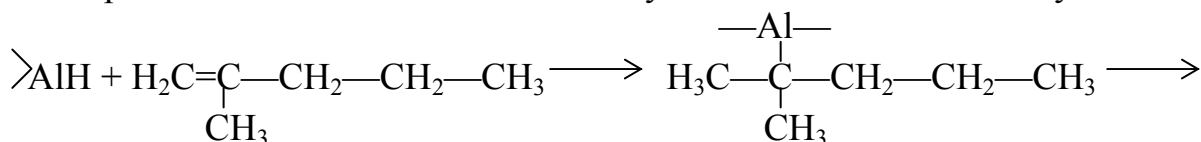
Наряду с этими реакциями возможны диссоциация триизогексилалюминия и взаимодействие образующегося алюминийтригидрида с пропиленом:

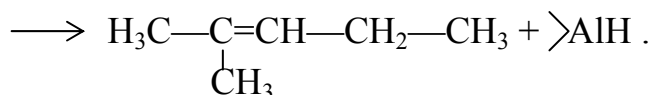


В реакционной смеси всегда присутствует некоторое количество изомерных гексенов. Наличие нормальных гексенов связано с "аномальным" присоединением к пропилену триалкилалюминия или алюминийгидрида вопреки правилу Марковникова:



Образование разветвленных гексенов связано с взаимодействием алюминийгидрида и 2-метилпентена-1 с последующей диссоциацией аддукта:





Изомеризация 2-метилпентена-1 в 2-метилпентен-2

Изомеризация 2-метилпентена-1 является наиболее простой в технологическом отношении. Изомеризация протекает в присутствии катализаторов кислотного типа при 423-473 К, объемной скорости подачи изогексанов 0,15-0,5 л/л(кат.)·ч. Выход 2-метилпентена-2 достигает 99% (мас.) при высокой степени конверсии.

Равновесие реакции изомеризации 2-метилпентен-1 \rightleftharpoons 2-метилпентен-2 при сравнительно мягких условиях сильно сдвинуто в сторону последнего, и в интервале температур 323-473 К может быть достигнут достаточно высокий выход целевого продукта. На рис. 4.6 представлена зависимость равновесного состава смеси углеводородов C_6H_{12} от температуры.

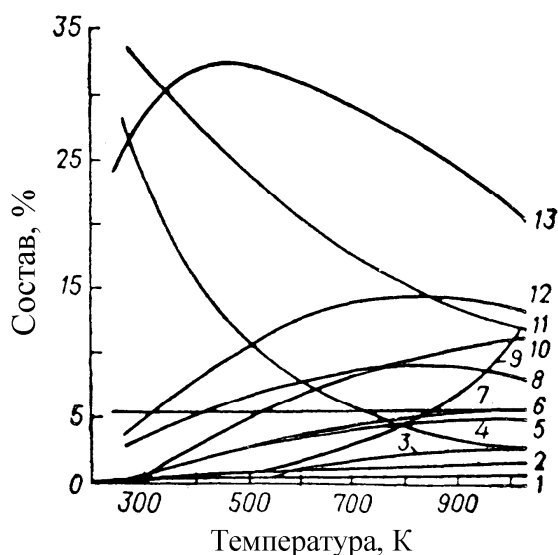
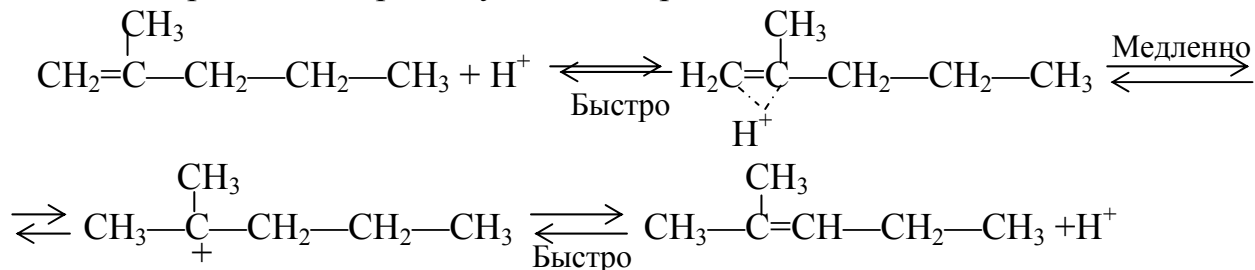


Рис. 4.6. Зависимость равновесного состава смеси углеводородов C_6H_{12} от температуры
1 - 3,3-диметилбутен-1, 2 - 4-метилпентен; 3 - гексен-1; 4 - 2,3-диметилбутен-2; 5 - 2-этилбутен-1; 6 - гексен-3; 7 - 2,3-диметилбутен-1; 8 - 4-метилпентен-2 (цис- и транс-изомеры); 9 - 3-метилпентен-1; 10 - гексен-2 (цис- и транс-изомеры); 11 - 2-метилпентен-2; 12 - 2-метилпентен-1; 13 - 3-метилпентен-2 (цис- и транс-изомеры)

Механизм изомеризации олефинов включает образование промежуточных карбокатионов:



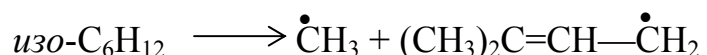
В качестве катализаторов используют кислоты типа кислот Бренстедаго и/или Льюиса: серную кислоту, фосфорную кислоту на кизельгуре, алюмосиликат, катионообменные смолы.

Крекинг 2-метилпентена-2

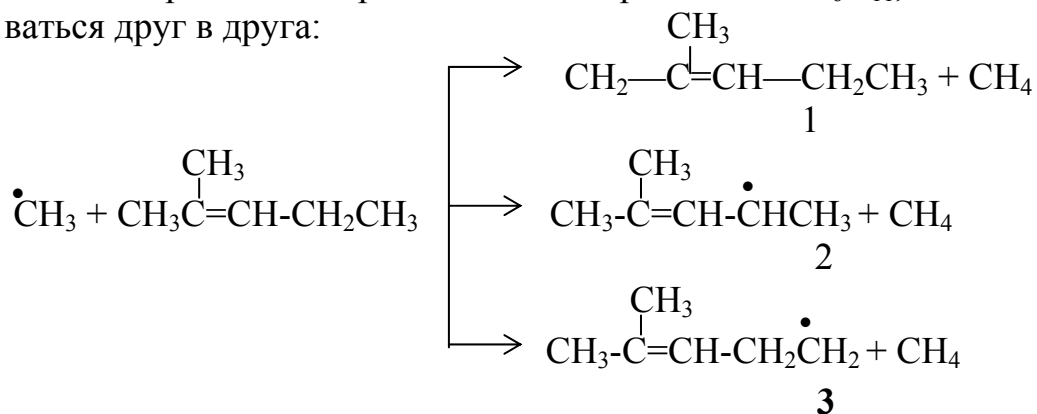
Крекинг 2-метилпентена-2 является наиболее сложной стадией в этом процессе. Практическое применение метод нашел лишь после открытия реакции крекинга 2-метилпентена-2 в присутствии брома. Эффективность процесса повышается при использовании в качестве сырья смеси 2-метилпентена-2 с разбавителем - водяным паром. Бром как катализатор предпочтительно использовать в виде бромоводородной кислоты, но возможно применение и свободного брома, и других бромпроизводных как органических (этилбромид, бромбензол и др.), так и неорганических (аммонийбромид), разлагающихся с выделением брома в условиях крекинга. Неорганические бромпроизводные целесообразно растворять в воде, которую затем превращают в пар, применяемый для разбавления крекируемого олефина, а органические бромпроизводные - в самом олефине.

Повышение селективности в процессе крекинга 2-метилпентена-2, инициируемого бромом, объясняется следующим образом. Крекинг является свободнорадикальным цепным процессом, протекающим через стадии инициирования, роста и обрыва цепи.

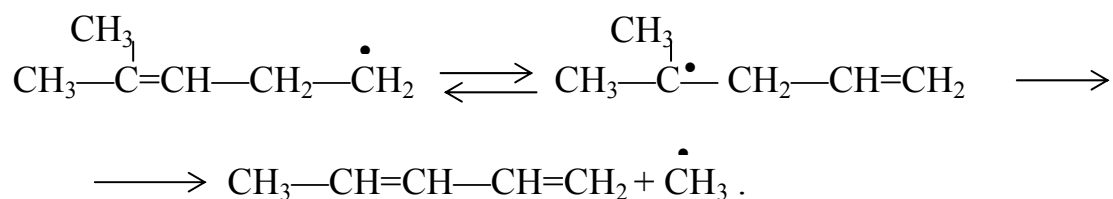
Первая стадия - образование метильных и других радикалов:



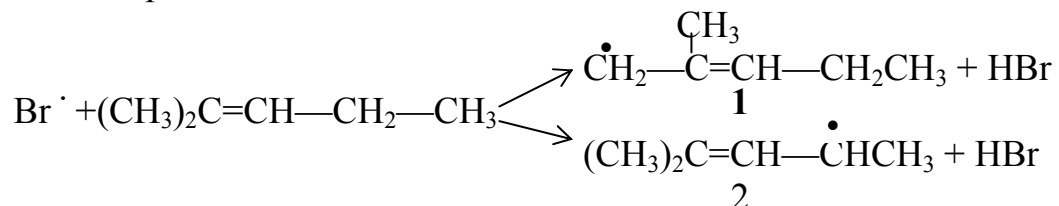
При взаимодействии исходного олефина с метильным радикалом возможно образование трех свободных радикалов C_6H_{11} , способных изомеризоваться друг в друга:



Каждый из этих промежуточных свободных радикалов при распаде образует изопрен. Кроме того, радикал **3** способен изомеризоваться в более стабильный аллильный радикал, при распаде которого образуется пентадиен-1,3:



Однако бром при взаимодействии с исходным изогексеном в соответствии с теорией цепных реакций Н.Н. Семенова может с высокой вероятностью образовывать радикалы **1** и **2**:



В результате происходит обрыв цепи и увеличивается селективность основной реакции.

В системе одновременно протекают реакции термического и каталитического разложения 2-метилпентена-2. Реакция описывается следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{\omega \cdot dx}{dV} = 9,7 \times 10^9 e^{-\frac{47000}{RT}} P_{\text{изо-C}_6\text{H}_{12}} + (\lambda + 1)^{\frac{3}{2}} \times 6,2 \times 10^9 e^{-\frac{42000}{RT}} \times P_{\text{изо-C}_6\text{H}_{12}} P_{\text{HBr}}^{\frac{1}{2}}$$

где ω – скорость подачи сырья (моль/с), x – степень превращения 2-метилпентена-2, V – объем реактора (л), P – парциальное давление (атм), λ – мольное соотношение разбавителя к изогексану в сырье.

На рис. 4.7 представлены кинетические кривые процесса разложения 2-метилпентена-2.

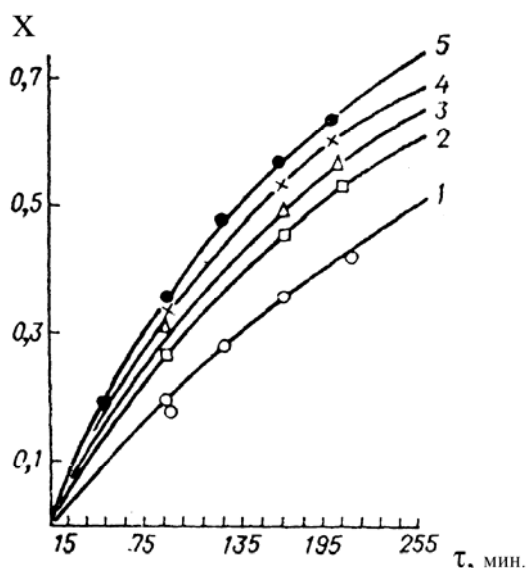


Рис. 4.7. Кинетические кривые процесса разложения 2-метилпентена-2 при 348 К и атмосферном давлении

Сплошные линии – расчетные данные, точки – экспериментальные.

1 – термический; 2-5 – каталитический крекинг при различном мольном соотношении HBr : изо-C₆H₁₂, равном: 2 – 0,01; 3 – 0,02; 4 – 0,04; 5 – 0,05; x – степень превращения

Как видно, кинетические кривые, рассчитанные по этому уравнению, и экспериментальная зависимость степени превращения исходного изогексена от величины V/ω , пропорциональной времени контакта, удовлетворительно совпадают при различных соотношениях инициатор:2-метилпентен-2:инертный разбавитель.

Важно, что продукты крекинга не содержат углеводородов, которые могли бы вызвать осложнения при очистке изопрена. Ввиду отсутствия продуктов, образующих с изопреном азеотропные смеси, для его выделения достаточно использование четкой ректификации. Как и в любом процессе высокотемпературного крекинга, разложение 2-метилпентена-2 сопровождается образованием многочисленных побочных продуктов: насыщенных и ненасыщенных углеводородов C_2-C_5 , бутадиена, пентадиенов, ароматических и ацетиленовых углеводородов.

На рис. 4.8 приведена принципиальная технологическая схема процесса получения изопрена из пропилена, реализованного фирмой "Гудбир Сайнтифик дизайн" (США).

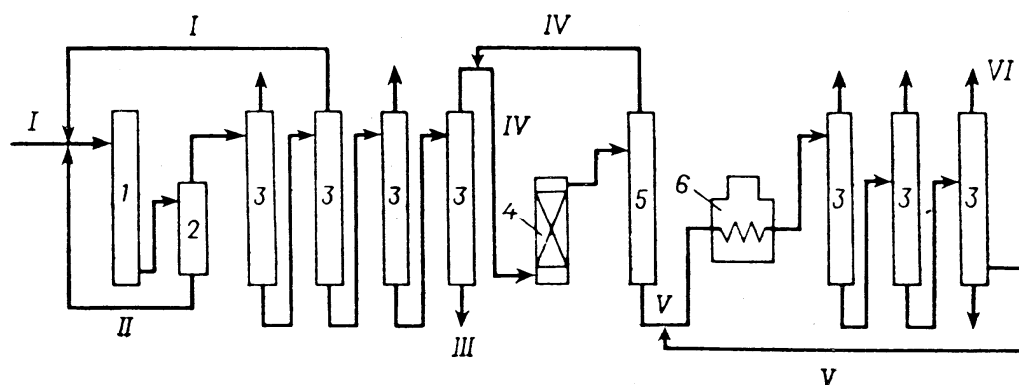


Рис. 4.8. Принципиальная технологическая схема процесса синтеза изопрена из пропилена, по методу фирмы "Гудбир Сайнтифик дизайн"

1 - реактор димеризации; 2 - колонна переиспарения; 3 - ректификационные колонны; 4 - реактор изомеризации; 5 - колонна разделения 2-метилпентена-1 и 2-метилпентена-2; 6 - реактор инициируемого крекинга.

Потоки: I - пропилен; II - катализаторный раствор; III - кубовый остаток; IV - 2-метилпентен-1; V - 2-метилпентена-2; VI - изопрен

В качестве сырья в процессе используется пропан-пропиленовая фракция, предварительно высушенная и очищенная. Реакторный блок состоит из двух аппаратов. На выходе из реактора 1 смесь дросселируется до давления, близкого к атмосферному, конденсируется в охлаждаемых аппаратах и поступает в систему разделения. Конверсия пропилена в описанных условиях составляет 70-85% при выходе димера в расчете на прореагировавший олефин ~ 97%.

Сконденсированные продукты реакции поступают в испарительную колонну 2, в которой происходит отделение катализатора от высших олигомеров пропилена, накапливающихся в системе при непрерывной эксплуатации. Небольшую часть катализатора (трипропилалюминий) выводят из реактора и заменяют свежеприготовленным катализатором для восстановления его активности вследствие отравления и термического разложения.

2-Метилпентен-1 вместе с другими легкими углеводородами и непрореагировавшим пропиленом отгоняется из верхней части испарительной колонны 2 и поступает на питание ректификационной колонны 3, в которой происходит отделение легкокипящих углеводородов. 2-Метилпентен-1 поступает далее на очистку в систему ректификационных колонн и затем - на изомеризацию в реактор 4.

Изомеризация 2-метилпентена-1 в 2-метилпентен-2 осуществляется в газовой фазе при 423-573 К, объемной скорости подачи изогексена 0,15-0,5 л/л (кат.)·ч над неподвижным слоем твердого катализатора при атмосферном давлении. Реакционная смесь из реактора изомеризации поступает в ректификационную колонну 5. Из этой колонны 2-метилпентен-2 подается в буферный сборник, в котором смешивается с водным раствором бромида водорода. Смесь поступает в пиролизную печь 6, в которую вводят также расчетное количество перегретого водяного пара. Далее происходит разделение углеводородной и водной фаз, в последней растворен бромид водорода. Водный раствор бромида водорода вновь смешивается со свежим сырьем. Из углеводородной фракции выделяют метан и легкие углеводороды, а целевая фракция направляется далее на очистку и выделение изопрена.

Недостатком этого метода является невысокая эффективность процесса пиролиза: выход изопрена не превышает 50-60%, в связи с чем общий выход изопрена составляет 45-50%.

В промышленности сейчас этот метод применяют в ограниченном масштабе.

Синтез изопрена из этилена и пропилена

Впервые возможность получения изопентена и соответственно изопрена, из этилена и пропилена была показана К. Циглером с сотр. Процесс проводили в две стадии. На первой стадии происходило взаимодействие алкилалюминия с пропиленом с образованием диэтилизопентилалюминия при температуре ~473 К и 2,0 МПа. На второй стадии диэтилизопентилалюминий реагировал с избытком этилена при комнатной температуре и среднем давлении. Из реакционной массы ректификацией выделяли фракцию легких углеводородов, содержащую 80-85% 2-метилбутена-1, который затем подвергали дегидрированию до изопрена.

Основным недостатком процесса является большое количество циркулирующих алюмоорганических соединений, вследствие чего этот способ пока не нашел промышленного применения.

4.2.6. Получение изопрена из ацетилен и ацетона

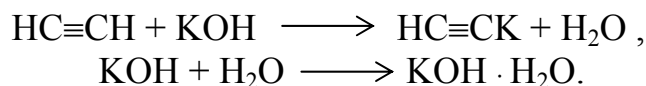
Впервые попытку осуществить синтез изопрена из ацетилен и ацетона предпринял Мерлинг в 1914 г. Он провел конденсацию ацетилен с ацетоном

через диметилэтинилкарбинол и получил изопрен. Однако из-за недостаточной разработки метод в то время не был реализован в промышленности. Интерес к этому способу возродился в 1930-х годах, когда А.Е. Фаворский с сотр. также осуществили конденсацию ацетона с ацетиленом и предложили промышленный способ получения изопрена.

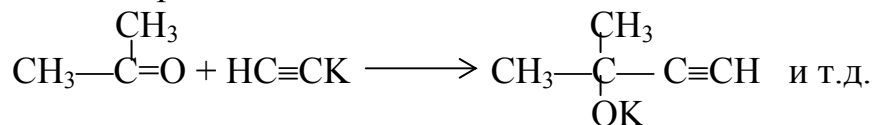
Однако способ, предложенный А.Е. Фаворским, имел ряд недостатков, которые препятствовали его внедрению в промышленность, в частности, низкую селективность второй стадии процесса, использование на стадии конденсации ацетиленом с ацетоном взрывоопасного растворителя – эфира - и некоторые другие. Впоследствии итальянская фирма СНАМ усовершенствовала этот метод.

Синтез изопрена по способу А.Е. Фаворского включает три стадии.

На первой стадии проводят конденсацию ацетиленом с ацетоном (этилирование) с образованием диметилацетиленилкарбинола. Сначала образуется ацетиленид калия, при этом вода связывается непрореагировавшей частью КОН в моногидрат:

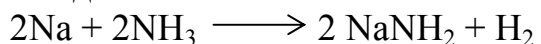


Далее ацетиленид калия взаимодействует с ацетоном с образованием диметилацетиленилкарбинола:

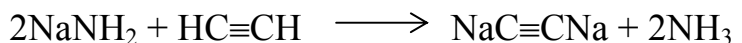
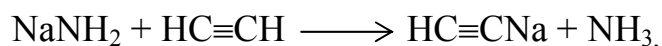


Гидрооксиды других металлов в этих условиях с ацетоном не реагируют и реакцию этилирования не катализируют.

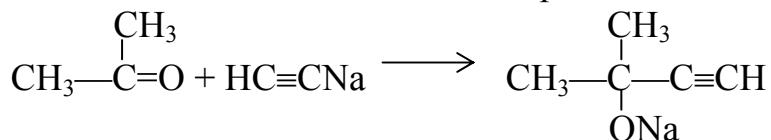
Разработан вариант синтеза с использованием в качестве растворителя жидкого аммиака. В этом случае катализатором является амид натрия, который образуется при взаимодействии металлического натрия и аммиака:



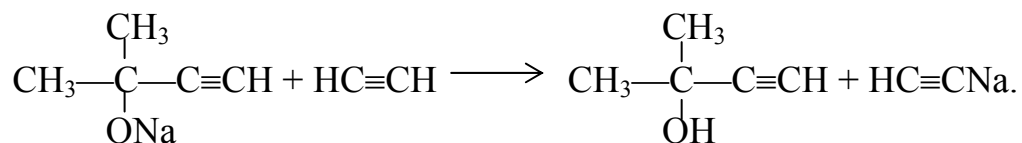
В присутствии избытка ацетиленом получается моно- или динатрийацетилен:



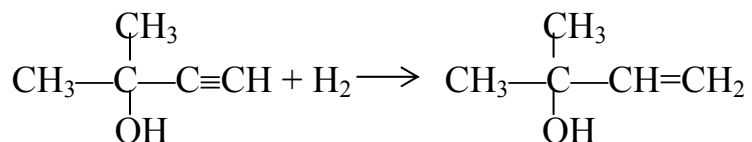
В жидком аммиаке ацетиленид натрия реагирует с ацетоном с образованием алкоголята диметилацетиленилкарбинола:



Алкоголят диметилацетиленилкарбинола восстанавливается в условиях избытка ацетиленом:

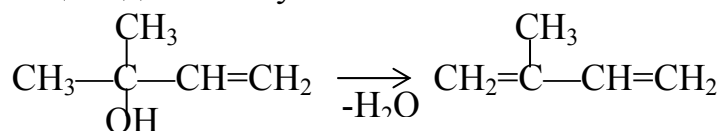


На второй стадии процесса происходит гидрирование диметилацетиленилкарбинола (метилбутинол) до диметилвинилкарбинола (метилбутенол):



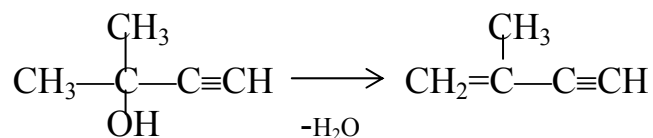
В качестве катализаторов используют коллоидный палладий на носителе. Гидрирование метилбутинола проводится в жидкой фазе при 0,5-1,0 МПа и 303-353 К. В присутствии ингибитора, обеспечивающего практически полное превращение метилбутинола в метилбутенол, селективность составляет 99,0-99,5%.

На третьей стадии синтеза изопрена по Фаворскому проводят каталитическую дегидратацию диметилбутенола:

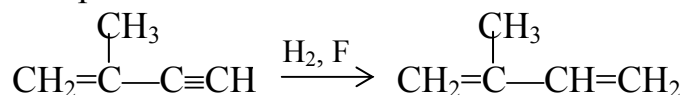


Процесс дегидратации диметилвинилкарбинола протекает с почти полной конверсией (~ 97%) и количественным выходом: селективность составляет ~ 99,8%. Полученный изопрен 98,5%-й чистоты не требует дополнительной очистки, так как не содержит вредных примесей, и может быть направлен на стереоспецифическую полимеризацию.

Метилбутинол может быть превращен в изопрен также и через стадию образования изопропенилацетилена. Реакция протекает при 553 К в присутствии в качестве катализатора фосфата алюминия:



Изопропенилацетилен в результате гидрирования тройной связи превращается далее в изопрен:



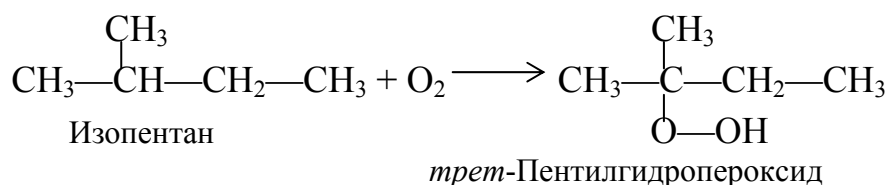
Достоинством этого процесса являются мягкие условия его проведения, недостатками - высокая стоимость сырья и проблемы, связанные с взрывоопасностью ацетилена. В промышленности этот метод не нашел широкого распространения.

4.2.7. Получение изопрена жидкофазным окислением углеводородов

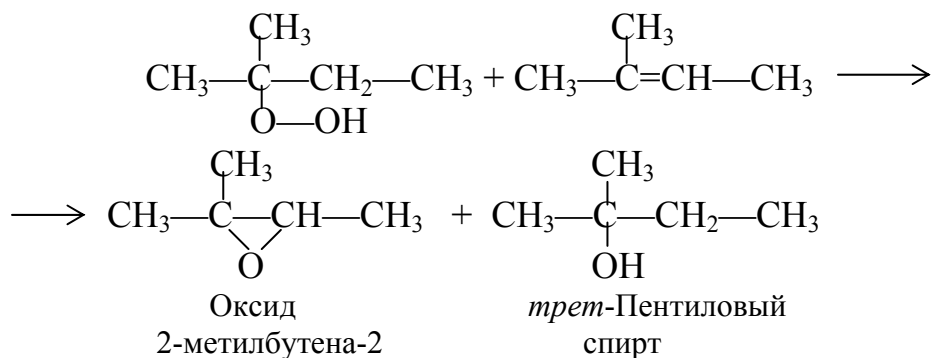
Получение изопрена жидкофазным окислением изопентена основано на реакции эпексидирования его органическими гидропероксидами. Процесс разработан в начале 1960-х годов американской фирмой "Халкон".

Процесс включает четыре стадии:

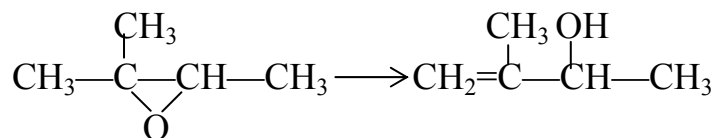
1. Окисление изопентана кислородом воздуха до *трет*-пентилгидропероксида:



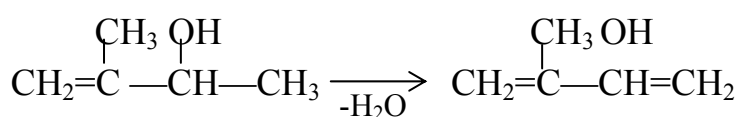
2. Взаимодействие гидропероксида с 2-метилбутеном-2, который является промежуточным продуктом синтеза, с образованием оксида 2-метилбутена-2:



3. Изомеризация оксида 2-метилбутена-2 в ненасыщенный спирт 2-метилбутен-1-ол-3:

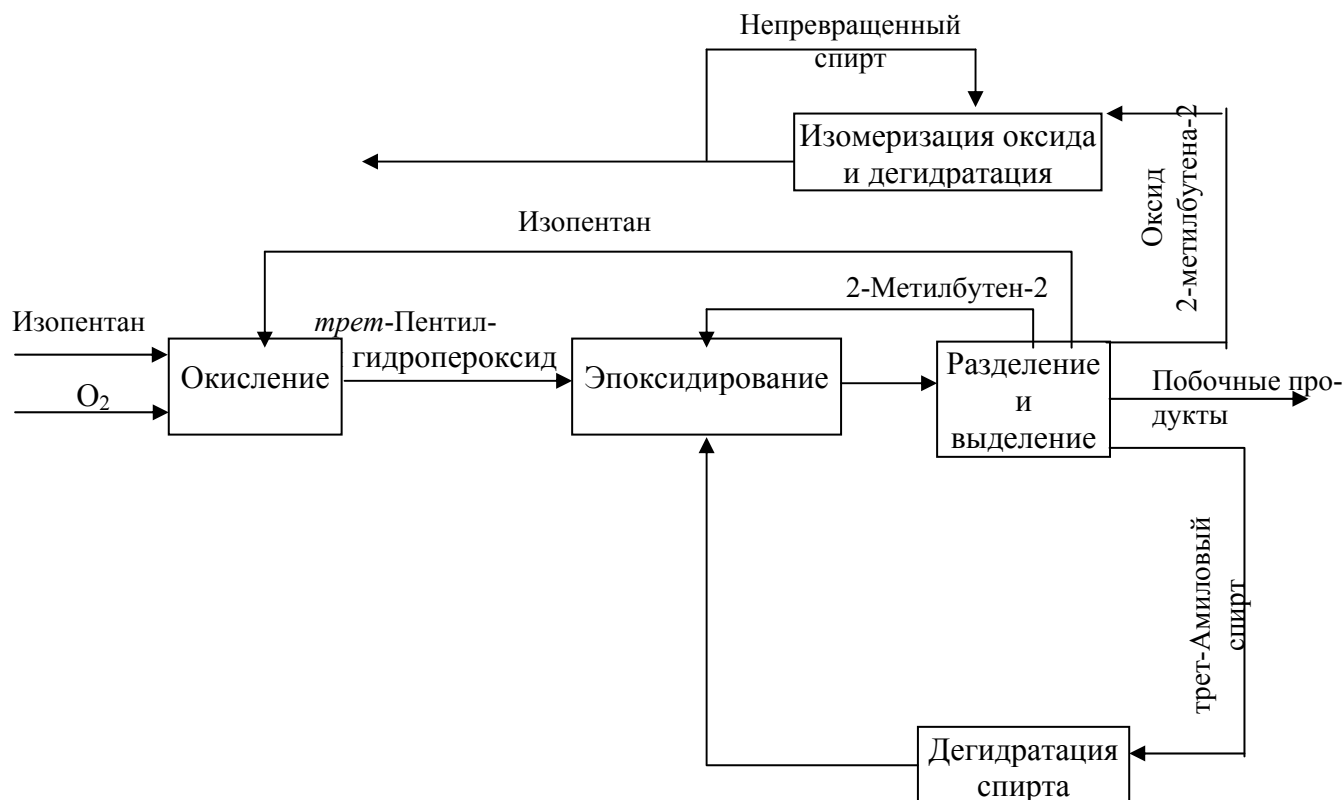


4. Дегидратация спирта в изопрен:



Принципиальная блок-схема процесса приведена ниже (схема 4.1).

Схема 4.1



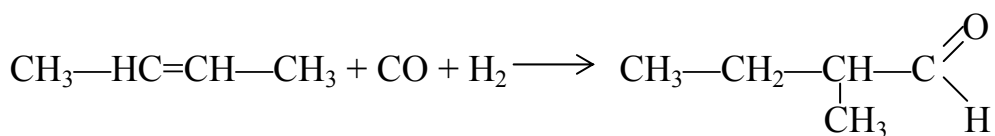
4.2.8. Получение изопрена из бутенов-2 и синтез-газа

Одним из перспективных методов получения изопрена является синтез из бутенов-2 и синтез-газа через 2-метилбутаналь. Бутены-2 - относительно доступное сырье и могут быть выделены из пиролизной фракции C₄ или получены дегидрированием бутена, диспропорционированием пропена, димеризацией этилена. Таким образом, в производство изопрена вовлекаются углеводороды, ранее для этой цели не использовавшиеся.

Процесс состоит из двух стадий: гидроформилирование (оксосинтез) бутенов-2 до 2-метилбутанала и дегидратация последнего до изопрена.

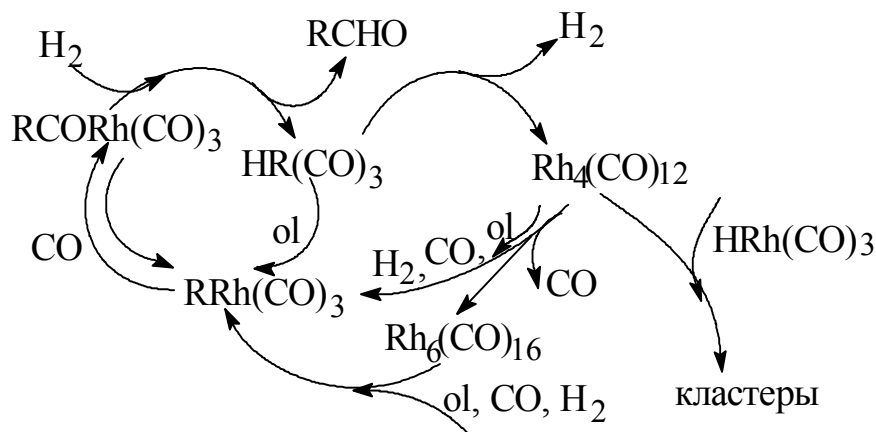
Реакция гидроформилирования олефинов была открыта Роеленом в 1938 г. (Германия) и легла в основу одного из важнейших направлений нефтехимии – оксосинтеза. Наиболее многотонажным продуктом, производимым по реакции гидроформилирования, является *n*-масляный альдегид, используемый при получении этилгексанола-2 - сырья для производства пластификаторов.

Гидроформилирование бутенов-2 протекает по реакции



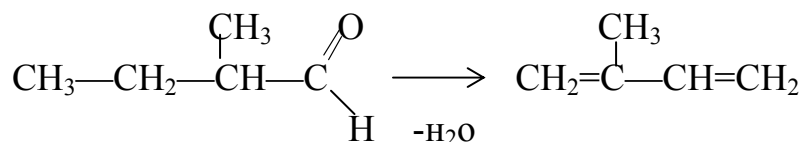
Реакцию осуществляют в жидкой фазе в присутствии родийкарбонильного катализатора, модифицированного фосфорсодержащими лигандами, при 373-393 К и давлении 3,0-6,0 МПа, растворитель - смесь ксилолов.

Механизм гидроформилирования бутенов-2 базируется на общепринятом механизме гидроформилирования Бреслоу-Хека :



где ol – олефин.

Дегидратацию 2-метилбутаналь (2-МБ) до изопрена осуществляют в присутствии кальцийфосфатного катализатора при 623-673 К и атмосферном давлении со степенью превращения 85-90% и селективностью по изопрену свыше 90%:



Каталитическое превращение альдегидов $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ осуществляют в присутствии борфосфатного катализатора, обладающего дегидрирующими свойствами (табл. 4.5).

Таблица 4.5.

Условия и состав продуктов превращения альдегидов $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ в присутствии борфосфатного катализатора

Исходный альдегид	Условия опыта,		Степень превращения, %	Содержание, % (мас.)					
	Т, К	объемная скорость, ч ⁻¹		C ₁ -C ₅	изо-C ₅ H ₈	МИПК**	H ₂ O	n-C ₅ H ₈	прочие
n-Пенталь	673	2,0	25-30	23-28	2-5	-	1-5	8-15	60-85
2,2-ДМП*	673	3,0	100	2-4	30-35	40-45	8-9	-	13-17

3-МБ***	783	3,0	35-40	40-45	20-25	-	5-8	-	20-25
2-МБ****	623	3,0	93,2	6,98	57,6	16,1	15,4	сл.	3,96

* 2,2-ДМП – 2,2-диметилпенталь;

** МИПК – метилизопропилкетон;

*** 3-МБ – 3-метилбутаналь;

**** 2-МБ – 2 метилбутаналь.

Как видно из таблицы, только при дегидратации 2-метилбутанала преобладающим продуктом реакции является изопрен. 3-Метилбутаналь - продукт гидроформилирования изобутилена, хотя и имеет углеводородный скелет изопрена, однако при его дегидратации выход изопрена в 2-3 раза меньше, чем в случае 2-метилбутанала. Остальные С₅-альдегиды также могут превращаться в изопрен благодаря изомеризирующим свойствам катализатора, но с очень небольшим выходом (всего несколько процентов).

4.3. ДИЕНОВЫЕ МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Среди большого числа синтетических каучуков одно из ведущих мест занимают этилен-пропилен-диеновые сополимеры. Производство каучуков, для получения которых в качестве диена использовали бутадиев, было начато в 1963 г. и уже через 10 лет их стали широко применять как каучуки общего и специального назначения. Доступность и относительно низкая стоимость мономеров, химическая стойкость к воздействию многих агрессивных сред, широкий интервал рабочих температур, легкость переработки, низкая плотность и ряд других ценных свойств этилен-пропилен-диеновых каучуков (СКЭПТ) обусловили их широкое применение при изготовлении конструкционных, технических и бытовых изделий. Введение 1-10% бутадиев при сополимеризации этилена и пропиленов обеспечивает возможность вулканизации каучука серой и улучшения таким образом физико-химических и механических характеристик этилен-пропиленового каучука. Благодаря серной вулканизации СКЭПТ применяется гораздо чаще, чем двойной сополимер.

Диеновый мономер, используемый для получения СКЭПТ, должен удовлетворять следующим требованиям:

- ни одна двойная связь не должна образовывать устойчивого комплекса с компонентами каталитической системы полимеризации;

- в процессе сополимеризации должна реагировать только одна двойная связь диенового углеводорода, и, следовательно, двойные связи должны быть сопряженными;

- вторая двойная связь, сохраняющаяся в макромолекуле, должна быстро и эффективно реагировать с серой или с другим сшивающим агентом;

- мономер должен сополимеризоваться с этиленом и пропиленом с высокой конверсией и иметь способность к легкой рециркуляции.

В качестве третьего мономера в этилен-пропилен-диеновых сополимерах используют следующие углеводороды:

- линейные несопряженные диены - пентадиен-1,4; гексадиены-1,4 и -1,5; 2-метилпентадиен-1,4; 2-метилгексадиен-1,5; гептадиены-1,4, -1,5 и 1,6; 6-метил-гептадиен-1,5; октадиен-1,5; 2-метилоктадиен-1,7; 3,7-диметилоктадиен-1,6; 11-этил-тридекадиен-1,11;

- линейные триены и полиеновые углеводороды - декатриен-1,4,9; 2,6-диметилоктатриен-1,5,7; гексатриен-1,3,5; 3-метилгептатриен-1,4,6;

- моноциклические диолефины - 1,4-циклогептадиен, *цис,цис*-циклооктадиен-1,5; метил-*цис, цис*-циклооктадиен-1,5;

- бициклические диолефины - бицикло(3,2,0)гептадиен-2,6; метилтетрагидроинден; производные этилидентетрагидроиндена;

- полиалкенилциклоалканы - 1,2-дивинилциклобутан, 1,2-дивинилциклопентан; 1,2,4-тривинилциклогексан;

- алкилиденциклоолефин - 4-винилциклогексен;

- производные норборнена - дициклопентадиен, норборнадиен, 5-метиленнорборнен-2,5-(бутен-2-ил-4)-норборнен-2', 5-этилиденнорборнен-2, 5-циклогексенилнорборнен-2.

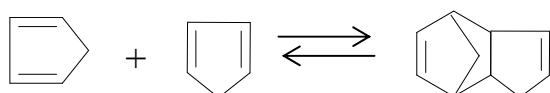
К основным мономерам этого типа относятся производимые в промышленном масштабе для получения СКЭПТ следующие углеводороды: дициклопентадиен, гексадиен-1,4, циклооктадиен-1,5, этилиден- и метиленнорборнены.

4.3.1. Получение несопряженных диенов

Синтез дициклопентадиена

Дициклопентадиен в качестве третьего мономера для СКЭПТ применяют не реже, чем этилиденнорборнен, так как каучук на его основе по многим свойствам уступает каучуку на основе этилиденнорборнена. Кроме того, дициклопентадиен широкоиспользуют в производстве 1,5-*транс*-полипентенамера.

Дициклопентадиен - это димерная форма циклопентадиена. При комнатной температуре циклопентадиен по реакции Дильса-Альдера легко образует димер:



Циклопентадиен получают как побочный продукт пиролиза прямогонного бензина, газойля, этана, пропана в процессах синтеза этилена и пропилена. Концентрация этого углеводорода в C₅-фракции пиролиза ~4% (мас.), при пиролизе прямогонного бензина и ~8% (мас.) при пиролизе газойля.

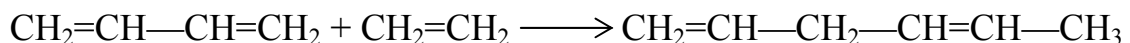
В коксохимическом производстве выделяют ~2% дициклопентадиена (в расчете на 1 т угля). Поэтому в настоящее время основным источником мономера является нефтехимический дициклопентадиен.

Циклопентадиен из фракции углеводородов C₅ может быть выделен экстрактивной ректификацией и димеризацией. В промышленности циклопентадиен в основном выделяют через стадию его димеризации.

Синтез гексадиена-1,4

Этот мономер одним из первых стал применяться в качестве третьего сомономера в производстве СКЭПТ. Однако в дальнейшем он в значительной мере утратил свое значение.

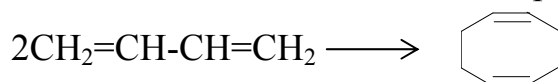
Основным промышленным методом синтеза гексадиена-1,4 является содимеризация бутадиена-1,3 с этиленом, катализируемая комплексами переходных металлов в сочетании с алюминийорганическими соединениями:



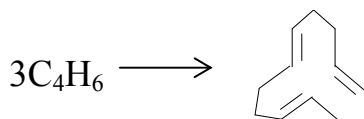
Выход целевого продукта составляет более 95%. Этот процесс был внедрен в промышленность японской фирмой "Тоёо Рэйон".

Синтез циклооктадиена-1,5

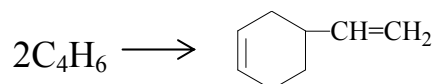
Циклооктадиен-1,5 получают циклодимеризацией бутадиена-1,3 в присутствии комплексных никелевых катализаторов:



В качестве побочных продуктов в этой реакции образуются циклодекатриен-1,5,9:



и 4-винилциклогексен-1:

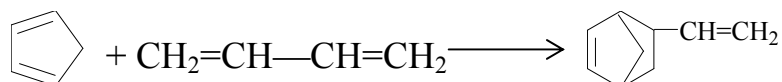


В присутствии катализатора, состоящего из ацетилацетоната никеля, алюминийорганического соединения и трис-*o*-бифенилфосфита, можно получить циклооктадиен-1,5 с выходом до 95%.

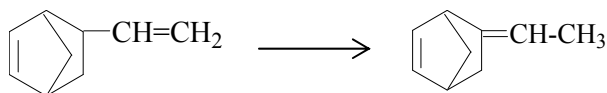
4.3.2. Получение производных норборнена

Синтез этилиденнорборнена

Это наиболее распространенный и перспективный третий мономер для производства СКЭПТ. Этилиденнорборнен получают в две стадии: сначала термической содимеризацией циклопентадиена с бутадиеном-1,3 синтезируют винилнорборнен:



а затем каталитической изомеризацией винилнорборнена получают этилиденнорборнен:



Синтез винилнорборнена из циклопентадиена или его димера и бутадиена-1,3 впервые описан А.Ф. Платэ и Н.А. Беликовой (МГУ им. М.В. Ломоносова).

В качестве побочных продуктов в этой реакции образуются 4-винилциклогексен и тетрагидроинден, которые могут иметь самостоятельное значение.

Изомеризация винилнорборнена в этилиденнорборнен может осуществляться в присутствии различных каталитических систем, например амида калия в жидком аммиаке, натрия, нанесенного на промотированный калием оксид алюминия, карбониллов железа, кобальта и др.

Принципиальная технологическая схема процесса получения этилиденнорборнена представлена на рис. 4.9.

Бутадиен и дициклопентадиен вводят в трубчатый реактор 1, в котором проводится синтез винилнорборнена при 453-673 К и 0,4-0,45 МПа. Продукты реакции дросселируют в сепараторе 2, где отделяют непрореагировавший бутадиен-1,3, направляемый на рецикл. В колоннах 3-5 происходит выделение винилнорборнена. Полученный винилнорборнен подвергают изомеризации в этилиденнорборнен в реакторе 6 и очищают его от смол ректификацией в колонне 7.

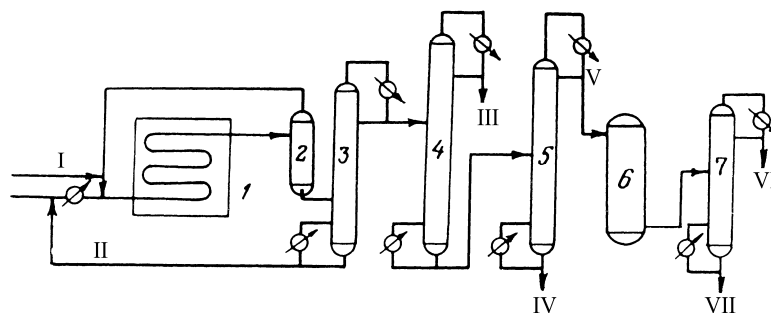


Рис. 4.9. Принципиальная технологическая схема получения этилиденнорборнена

1 - реактор синтеза этилиденнорборнена; 2 - сепаратор;
3, 4, 5, 7 - ректификационные колонны; 6 - реактор изомеризации винилнорборнена.

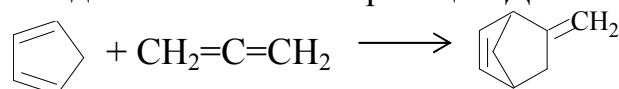
Потоки: I - бутadiен; II - дициклопентадиен; III - винилциклогексен; IV - тетрагидроинден; V - винилнорборнен; VI - этилиденнорборнен; VII - смолы

Производство этилиденнорборнена в промышленном масштабе было начато в США компанией "Юнион Карбайд" в 1967 г.

Синтез метиленнорборнена

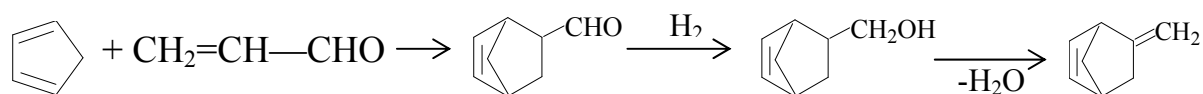
Метиленнорборнен как мономер для получения СКЭПТ близок по свойствам к этиленнорборнену, однако используется он в ограниченном масштабе, по-видимому, из-за отсутствия экономичного промышленного способа его производства.

Фирма "Дюпон" (США) запатентовала процесс получения метиленнорборнена из циклопентадиена и аллена по реакции Дильса-Альдера:



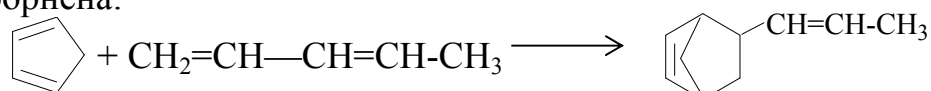
Процесс проводят при 448-498 К в присутствии ингибитора полимеризации (гидрохинона). Ограниченные ресурсы аллена и низкий выход целевого продукта затрудняют внедрение этого процесса в промышленность.

В качестве диенофила в реакции Дильса-Альдера с циклопентадиеном может быть использован акролеин. Эта реакция лежит в основе второго промышленного метода синтеза метиленнорборнена:



Синтез пропенилнорборнена

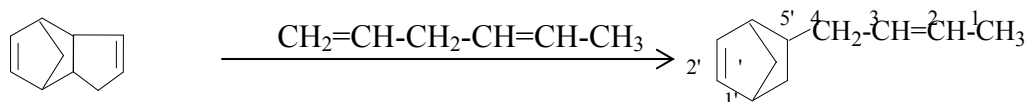
Пропенилнорборнен получают термической содимеризацией циклопентадиена с пентадиеном-1,3 по технологии, близкой к технологии производства этилиденнорборнена:



В отличие от синтеза этилиденнорборнена этот процесс не включает стадию изомеризации и пропенилнорборнен является более дешевым.

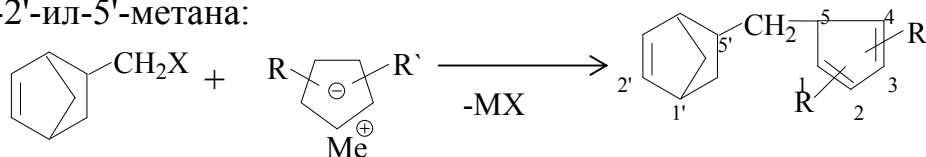
Синтез 5'-(бутен-2-ил-4)-норборнена-2'

5'-(Бутен-2-ил-4)-норборнен-2' получают из дидициклопентадиена и гексадиена-1,4:



Синтез циклопентадиенил-5-эндо-норборнен-2'-ил-5'-метана

Весьма перспективен синтез тройных сополимеров этилена, пропилена и триена, содержащих в основной цепи две сопряженные двойные связи и обладающих рядом интересных свойств. В качестве третьего мономера используют соединения, относящиеся к классу производных циклопентадиенил-5-эндо-норборнен-2'-ил-5'-метана:



где X - NaI, Me - щелочной металл, R = R' = H или CH₃.

Метилциклопентадиенил-5-эндо-норборнен-2'-ил-5'-метан получают из 5-эндо-бромметилнорборнена-2 и натрийметилциклопентадиенила при комнатной температуре в растворе тетрагидрофурана.

В цепи такого полимера отсутствует норборненовая ненасыщенность и присутствуют циклопентадиеновые звенья, т.е. метилциклопентадиенил-5-эндо-норборнен-2'-ил-5'-метан входит в сополимер в результате раскрытия норборненовой двойной связи.

Глава 5

ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ

Из галогенсодержащих мономеров наибольшее значение имеют винилхлорид и винилиденхлориды, хлоропрен, тетрафтор- и трихлорфторэтилен, винилиденфторид.

Винилхлорид – мономер в производстве поливинилхлорида. (По масштабам производства последний занимает второе место, уступая только полиэтилену.) Винилиденхлорид образует термопластичные сополимеры с винилхлоридом, акрилонитрилом, бутадиеном и другими мономерами. Хлоропрен используют для получения хлоропренового каучука. Базовым сырьем для производства многих пластмасс является и эпихлоргидрин, синтезируемый из аллилхлорида.

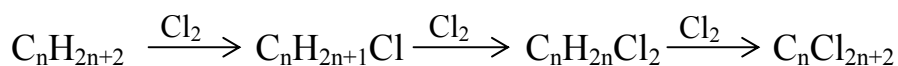
Пластические массы на основе галогенсодержащих мономеров нашли широкое применение в электротехнической и химической промышленности, в строительстве, а также в других областях техники и в быту.

5.1. ХЛОРОСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ

В основе производства большинства хлорорганических мономеров лежат реакции прямого и окислительного хлорирования, гидрохлорирования и дегидрохлорирования. Развитие современных технологий производств хлорорганических соединений направлено на полное использование углеводородного и особенно хлорного сырья, т.е. на достижение высокой селективности по целевым продуктам и, что не менее важно, создание малоотходных технологий.

5.1.1. Теоретические основы процессов хлорирования углеводородов

Реакция хлорирования алканов молекулярным хлором с образованием моно-, ди-, три- и полихлорпроизводных углеводородов и хлорида водорода была открыта французским ученым Ж. Дюма в 1834 г.:



Позднее В.В. Марковников на основе исследований взаимного влияния атомов в молекулах химических соединений сформулировал основные правила реакций хлорирования насыщенных углеводородов.

В дальнейшем в развитие работ В.В. Марковникова Хасс, Мак-Би и Вебер сформулировали основные положения реакций хлорирования алканов:

- легкость замещения водорода у углеродного атома хлором уменьшается в ряду: третичный > вторичный > первичный;

- повышение температуры приводит к выравниванию скорости замещения водорода при различных атомах углерода в процессе хлорирования как в жидкой так и в газовой фазе;

- монохлорпроизводные алканов сохраняют углеродный скелет природного алкана, хлорированием которого они получены, если при температуре синтеза не протекает реакция крекинга;

- при жидкофазном хлорировании заданные значения скоростей замещения атомов водорода у первичных, вторичных и третичных атомов углерода достигаются при более низких температурах, чем при газофазном хлорировании.

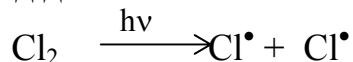
Ниже приведена энергия диссоциации связей С—Н и С—Сl (в кДж/моль) в соединениях типа А—Х (где Х = Н, Сl):

А	С-Сl	С-Н
CH ₃ —	352	436
RCH ₂ —	339	411
R ₂ CH—	339	398
R ₃ C—	331	385
CH ₂ =CH—CH ₂ —	287	369
CCl ₃ —	306	402
CH ₂ =CH—	486	-

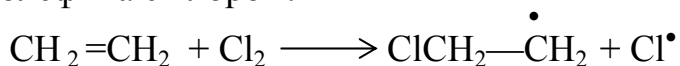
Газофазные реакции хлорирования насыщенных и олефиновых углеводородов, а также реакции хлорирования в жидкой фазе с использованием инициаторов протекают, как правило, по радикально-цепному механизму.

Механизм реакций хлорирования как типичной цепной реакции включает стадии зарождения, развития и обрыва цепи.

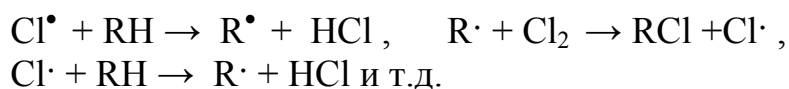
Стадия зарождения цепи представляет собой гомолитический разрыв связи Сl—Сl при 500-800 К под действием кванта света или инициатора:



Первичное образование атома хлора возможно также при непосредственном взаимодействии олефина с хлором:

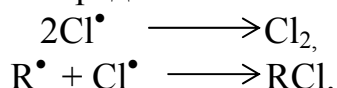


Стадия развития или продолжения цепи представляет собой многократно повторяющиеся акты свободнорадикального замещения:



Количество элементарных актов роста кинетической цепи в зависимости от чистоты используемых реагентов может достигать от нескольких десятков до нескольких десятков тысяч.

Обрыв цепи представляет собой рекомбинацию радикалов, которая может происходить по различным механизмам: на стенке реакционного сосуда при хлорировании в газовой фазе, при взаимодействии между собой углеводородных или хлорных радикалов, а также перекрестным путем, т.е. по реакции углеводородного и хлорного радикалов:

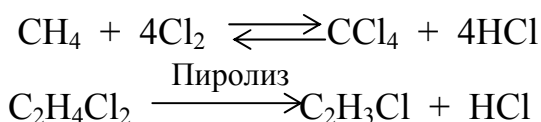


Уменьшение длины цепи путем ее преждевременного обрыва может быть достигнуто введением в реакционную смесь ингибиторов радикальноцепных реакций. В качестве последних могут использоваться сернистые соединения, фенолы, кислород и др.

5.1.2. Окислительное хлорирование

Получение хлоруглеводородов методом прямого хлорирования приводит к образованию хлорида водорода, в связи с чем возникают проблемы его утилизации. Процессы окислительного хлорирования насыщенных углеводородов и олефинов позволяют использовать абгазный HCl и тем самым уменьшить потери хлора и стоимость производства.

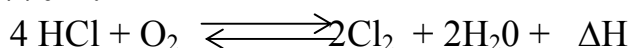
В промышленности хлорид водорода образуется в результате заместительного хлорирования углеводородов и пиролиза промежуточных хлоруглеводородов:



Наибольший интерес представляют три процесса утилизации абгазного HCl:

- электролиз образовавшейся соляной кислоты с получением хлора;
- использование HCl для получения органических хлорированных продуктов;
- окисление HCl до хлора по методу Дикона.

Процесс Дикона основан на окислении HCl воздухом или кислородом в присутствии катализатора (например, хлорида меди, нанесенного на инертный носитель) при 670-770 К:

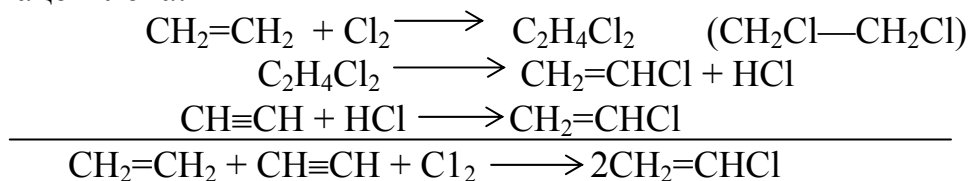


С понижением температуры равновесная степень превращения HCl возрастает: например, при 823 К она составляет 58%, а при 573 К- 85%. Катализатором реакции Дикона являются системы на основе хлоридов меди и щелочных металлов. Наиболее активная добавка к хлориду меди - хлорид калия. Активный компонент $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ может быть нанесен методом пропитки на носители

или использоваться в виде расплава солей. На селективность процесса окислительного хлорирования сильное влияние оказывает химическая природа и физико-химические свойства носителя.

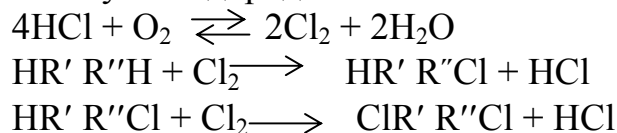
Основным достоинством процесса окислительного хлорирования является возможность создания на его основе сбалансированных по хлору процессов, что в настоящее время приобретает первостепенное значение в связи с ужесточением требований к охране окружающей среды. Совмещение реакций окисления HCl и хлорирования углеводородов приводит к сдвигу равновесия реакции Дикона вследствие расходования хлора. Реакция присоединения экзотермична, а элиминирования HCl - эндотермична, причем суммарный процесс оксихлорирования протекает с выделением тепла.

Наиболее перспективной является комбинация процессов получения одного и того же продукта двумя путями: по одному из них (хлорирование) получается хлорид водорода, по другому (гидрохлорирование) - он используется как реагент. Пример удачного сочетания реакций - получение винилхлорида из этилена и ацетиленов:

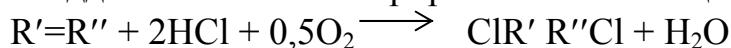


Разработано несколько схем переноса хлора в реакциях окислительного хлорирования:

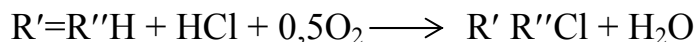
- сопряжение реакции окисления HCl с реакцией заместительного хлорирования насыщенных углеводородов



- реакции аддитивного оксихлорирования ненасыщенных углеводородов

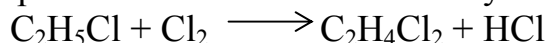


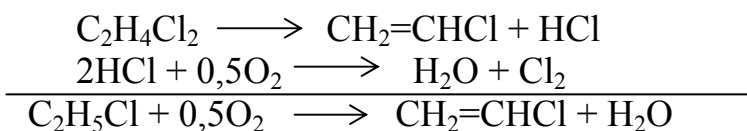
- реакции заместительного оксихлорирования ненасыщенных углеводородов



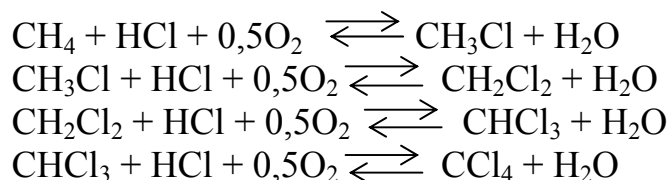
Важную роль в процессах оксихлорирования имеет выбор окислителя - воздуха или чистого кислорода. Несмотря на более высокую стоимость и взрывоопасность в связи с жесткими требованиями к охране окружающей среды, целесообразно в процессах окислительного хлорирования использовать чистый кислород.

При совмещении дегидрохлорирования и окислительного хлорирования окислению подвергается хлорид водорода, образовавшийся в результате заместительного хлорирования или отщепления. Поэтому получение хлоролефина с тем же числом атомов хлора, что и в исходном хлорсодержащем углеводороде, формально можно записать без участия хлорида водорода:

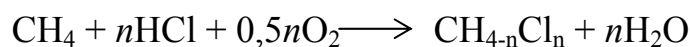




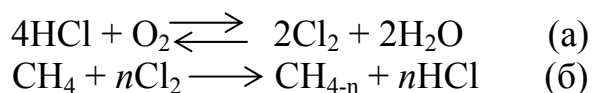
Процессы заместительного оксихлорирования метана схематически можно представить в виде ряда последовательных реакций:



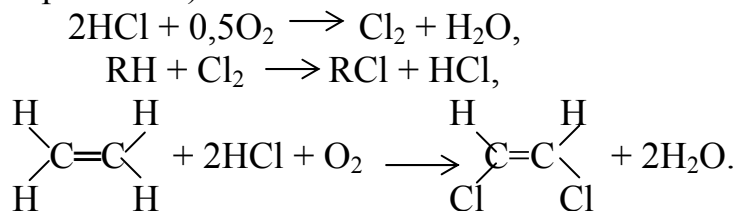
Реакция оксихлорирования метана



представляет собой совокупность двух последовательных, независимо протекающих реакций окисления хлорида водорода до молекулярного хлора (а) и заместительного хлорирования метана с образованием хлорметанов (б):



По механизму протекания процесса все реакции окислительного хлорирования можно подразделить на две большие группы. К первой группе относят реакции, протекающие через промежуточную стадию окисления хлорида водорода кислородом с образованием хлора, который хлорирует органический субстрат. Ко второй группе относятся реакции, не требующие предварительного окисления хлоридом водорода до хлора. Примерами реакции первой группы являются в основном реакции заместительного оксихлорирования алканов (и хлоралканов), а второй – аддитивное оксихлорирование алкенов (и хлоралкенов):

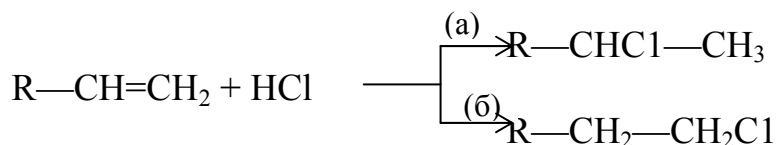


Заместительное хлорирование алкенов выделяется в отдельную группу.

Окислительное хлорирование этана протекает через ряд параллельно-последовательных стадий хлорирования и дегидрохлорирования, сопровождается окислением продуктов до оксидов углерода.

5.1.3. Гидрохлорирование

Реакция гидрохлорирования может протекать по правилу Марковникова (а) или против него (б):



Наряду со щелочным омылением дихлорэтана в 50-е годы XX в. газофазное каталитическое гидрохлорирование ацетилена было основным промышленным методом получения винилхлорида. Успешному развитию и внедрению этого процесса в промышленность способствовала простота технологического оформления процесса. Процесс проводится в стационарном слое катализатора в реакторах трубчатого типа при 393-493 К. Катализатором является дихлорид ртути, нанесенный на активированный уголь. В этих условиях при 99%-й степени превращения ацетилена селективность по винилхлориду составляет 98-99%.

В связи с бурным развитием производства винилхлорида на базе этилена по сбалансированной схеме процесс гидрохлорирования ацетилена в настоящее время утратил свое промышленное значение и в ряде стран существует только как одна из стадий в комбинированных схемах. Например, при термическом пиролизе легкой бензиновой фракции (нафта) образуется примерно стехиометрическая смесь ацетилена и этилена. Эту смесь без концентрирования и разделения подвергают сначала гидрохлорированию, а далее этилен хлорируют до дихлорэтана, после дегидрохлорирования которого образовавшийся хлорид водорода возвращается на гидрохлорирование ацетилена. Этот способ получения винилхлорида интенсивно развивается в Германии и России. При наличии этилена возможна комбинированная схема, сочетающая производство дихлорэтана и его пиролиза с процессом гидрохлорирования. В России на долю производств винилхлорида, получаемого гидрохлорированием ацетилена и комбинированными методами, в настоящее время приходится ~40% от его общего выпуска.

5.1.4. Дегидрохлорирование

Реакция дегидрохлорирования протекает, в основном, по радикально-цепному механизму и в связи с этим скорость ее увеличивается в присутствии веществ, генерирующих свободные радикалы. Применение инициаторов позволяет снизить температуру процесса на 100° и более и уменьшить выход соединений глубокого дегидрохлорирования, загрязняющих целевые продукты и приводящих к образованию смол и кокса. Иницирующее действие объясняется более низкой энергией разрыва связи, приводящей к образова-

нию радикалов, по сравнению с термическим процессом, в котором разрыв связи С—Сl является достаточно энергоемким.

В качестве инициаторов применяют соединения, не образующие в ходе процесса вещества, которые нельзя использовать в хлорорганическом синтезе, а также трудноотделяемые от целевых продуктов. Поэтому наиболее целесообразно применение в качестве инициатора хлора. Энергия разрыва Сl—Сl-связи в большинстве хлорэтанов примерно на 84 кДж/моль меньше энергии разрыва С—Сl-связи, что существенно облегчает протекание реакции инициирования.

При использовании различных инициаторов, образующих при распаде свободные радикалы



кинетику процесса можно описать уравнением:

$$r = \sqrt{\frac{k_i k_1 k_2}{k_0}} [\text{RCl}]^{0,5} [\text{I}_n]^{0,5},$$

где r – скорость реакции; k_i, k_1, k_2, k_0 - константы инициирования, продолжения и обрыва цепи, соответственно.

Это уравнение можно рассматривать как обобщенное для термического и инициированного процессов.

При термическом процессе инициирование цепи происходит за счет разложения исходного хлоралкана, и это уравнение преобразуется к виду:

$$r = k_{\text{набл.}} [\text{RCl}]^{0,5} [\text{RCl}]^{0,5} = k_{\text{набл.}} [\text{RCl}]$$

хорошо описывающему реальный процесс.

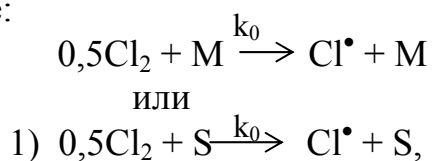
При использовании хлора в качестве инициатора значение энергии активации снижается по сравнению с термическим процессом примерно до 50 кДж, а при использовании тетрахлорметана – до 113 кДж.

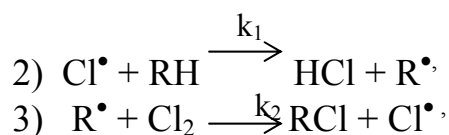
5.1.5. Производство хлорорганических продуктов

В основе производства важнейших многотоннажных хлорорганических продуктов лежат реакции прямого и окислительного хлорирования, гидрохлорирования и дегидрохлорирования.

Газофазное хлорирование углеводородов и хлорпроизводных

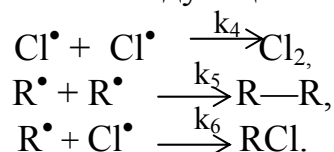
Процессы газофазного хлорирования протекают при повышенной температуре и воздействием фотохимического или радиационного облучения по упомянутому выше цепному механизму. Общую схему реакций можно представить в виде:





где M – молекула углеводорода, S – стенка.

Стадия обрыва цепи протекает следующим образом:



Прямая рекомбинация радикалов в газофазных процессах по энергетическим соображениям маловероятна. В том случае, если часть энергии возбужденных частиц может при рекомбинации передаваться другим частицам или стенке, становится возможным такой обрыв:



В зависимости от строения молекулы реакции обрыва цепи отличаются друг от друга принципиально. Примеры механизмов реакций обрыва цепи приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1
Механизмы реакций обрыва цепи

Реакция	Уравнение	Реакция обрыва цепи
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$	$r = k_{\text{набл.}} [\text{P}_{\text{Cl}_2}]^{\frac{3}{2}}$	$2\text{C}_2\text{H}_5^\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{HCl}$	$r = k_{\text{набл.}} [\text{P}_{\text{Cl}_2}] \times [\text{P}_{\text{ХЭ}}]^{\frac{1}{2}}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$
$\text{CH}_3\text{CHCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3 + \text{HCl}$	$r = k_{\text{набл.}} [\text{P}_{\text{Cl}_2}]^2 [\text{P}_{\text{ДХЭ}}]^{\frac{1}{2}}$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2^\bullet + \text{S} \rightarrow \text{Обрыв}$ $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$

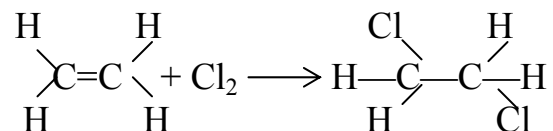
Пр и м е ч а н и е . ХЭ – хлорэтан, ДХЭ – дихлорэтан.

Такой вид кинетического уравнения предполагает линейный обрыв на стенке $\text{Cl}^\bullet + \text{S} \rightarrow \text{обрыв}$, что вполне согласуется с условиями проведения процесса.

Жидкофазное хлорирование углеводородов

Процессы жидкофазного хлорирования осуществляют аналогично газофазным: при нагревании под действием освещения или ионизирующего излучения, химических инициаторов и катализаторов. Жидкофазные процессы проводят при относительно низких температурах и вследствие этого роль инициаторов при их осуществлении более значительна.

В большинстве процессов жидкофазного хлорирования алкенов происходит преимущественное присоединение по двойной связи с образованием хлоралканов:



Повышение температуры и использование ряда специальных растворителей приводит к заметному протеканию процесса заместительного хлорирования алкенов и в некоторых случаях скорости аддитивного и заместительного хлорирования становятся соизмеримыми.

Основные закономерности реакций хлорирования алканов, алкенов и их хлорпроизводных, описанные для газофазных процессов, в жидкой фазе имеют аналогичный характер.

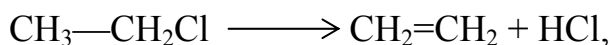
Жидкофазное хлорирование алканов протекает преимущественно по радикально-цепному механизму. В отношении хлорирования алкенов нет единого мнения: большинство исследователей считает, что присоединение хлора к алкенам происходит по ионному механизму. Однако некоторые данные свидетельствуют и в пользу радикальноцепного механизма.

Газофазное расщепление хлорпроизводных

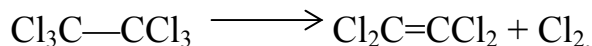
Термические процессы расщепления хлорпроизводных играют важную роль в химии хлорорганических соединений, их можно разбить на две группы: пиролиз и хлоролиз.

При пиролизе хлорорганических соединений могут протекать реакции:

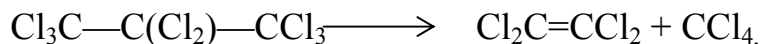
- дегидрохлорирования



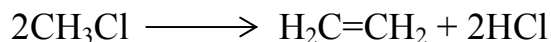
- дехлорирования



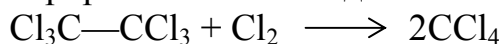
- крекинга



- конденсации



При хлоролизе разрыв углерод-углеродной связи происходит при взаимодействии хлорорганических соединений с хлором:



Механизм газофазного хлорирования углеводородов и их хлорпроизводных является цепным. В соответствии с этим атомы хлора, образующиеся при поглощении молекулой хлора кванта энергии, представляют собой начальные звенья в реакционной цепи.

Реакции термического расщепления широко используются в производстве хлорорганических полупродуктов и мономеров.

5.1.6. Получение винилхлорида

Винилхлорид (хлористый винил, хлорэтен, монохлорэтилен) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ - бесцветный газ с эфирным запахом; т. пл. 114,6 К, т. кип. 259,2 К, хорошо растворим в обычных органических растворителях.

Винилхлорид является основным продуктом хлорорганического синтеза, на его получение в различных странах расходуется до 20-35% хлора.

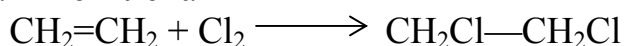
Основным потребителем винилхлорида является производство поливинилхлорида, который по объему выпуска занимает второе место после полиэтилена. В начале 1990-х годов ежегодные темпы роста его производства в мире составляли 5%. Общий объем его мирового производства в 2000 г. достиг 25 млн т.

Поливинилхлорид находит применение в различных отраслях промышленности, в том числе в строительстве, электротехнике и электронике, в производствах целлюлозы и бумаги, эластомеров и волокнообразующих полимеров, настилов для пола, одежды, обуви. Самым крупным потребителем поливинилхлорида является производство труб для газо- и водопроводов, на которое расходуется до 20-55% полимера. Интенсивно увеличивается использование поливинилхлорида в качестве заменителя дерева. Суммарный объем производства поливинилхлорида в России составляет ~ 550 тыс. т/год, или ~2% мирового промышленного производства.

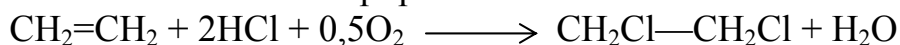
Исходным углеводородным сырьем для производства винилхлорида является этан, этилен или ацетилен.

Существует четыре промышленных способа получения винилхлорида:

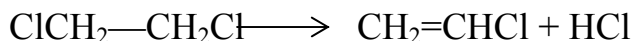
1. Сбалансированный двухстадийный метод, включающий стадии прямого хлорирования этилена



или его окислительного хлорирования

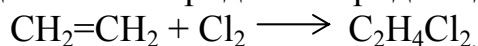


до 1,2-дихлорэтана с последующим пиролизом до винилхлорида и хлорида водорода

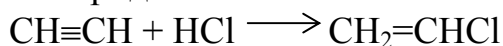


Образовавшийся хлорид водорода направляется на окислительное хлорирование этилена.

2. Комбинированный метод на основе этилена и ацетилена, состоящий из стадий прямого хлорирования этилена до дихлорэтана с последующим его пиролизом до винилхлорида и хлорида водорода:



Образовавшийся хлорид водорода используют для гидрохлорирования ацетилена до винилхлорида



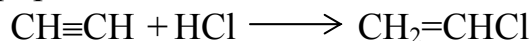
или суммарно



3. Комбинированный метод на основе легкого бензина, включающий стадии пиролиза бензина с получением смеси этилена и ацетилена примерно в стехиометрическом соотношении с последующим гидрохлорированием смеси до винилхлорида и хлорированием оставшегося этилена до дихлорэтана.

Дихлорэтан затем подвергают пиролизу до винилхлорида с рециклом образовавшегося хлорида водорода.

4. Гидрохлорирование ацетилена:



Из всех перечисленных методов наиболее широкое распространение в промышленности получил метод синтеза винилхлорида на основе этилена. Например, в США в 1989 г. практически весь винилхлорид получают этим методом.

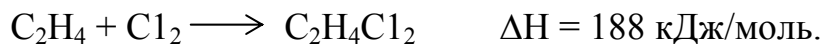
Сбалансированный метод синтеза винилхлорида на основе этилена

В основе сбалансированного метода лежат три химические реакции:

- прямое хлорирование этилена до дихлорэтана;
- окислительное хлорирование этилена до дихлорэтана;
- пиролиз дихлорэтана до винилхлорида.

Прямое хлорирование этилена. Важнейшую роль в сбалансированном процессе получения винилхлорида играет стадия прямого хлорирования этилена. Именно на этой стадии образуется дополнительное количество дихлорэтана, необходимое для подачи на стадию пиролиза. Соотношение количеств продуктов прямого и окислительного хлорирования обычно близко к 1:1.

Реакция прямого хлорирования этилена, катализируемая кислотами Льюиса, протекает по механизму электрофильного присоединения согласно уравнению:



Взаимодействие хлора и этилена происходит в среде кипящего дихлорэтана при 363-383 К. Заместительного хлорирования этилена с образованием три- и полихлоридов этана можно избежать путем проведения реакции при 323-343 К. Использование ингибиторов (кислород, хлорид железа) позволяет понизить температуру реакции до 313-333 К при практически 100%-ной селективности по дихлорэтану.

Принципиальная технологическая схема процесса прямого хлорирования этилена представлена на рис. 5.1.

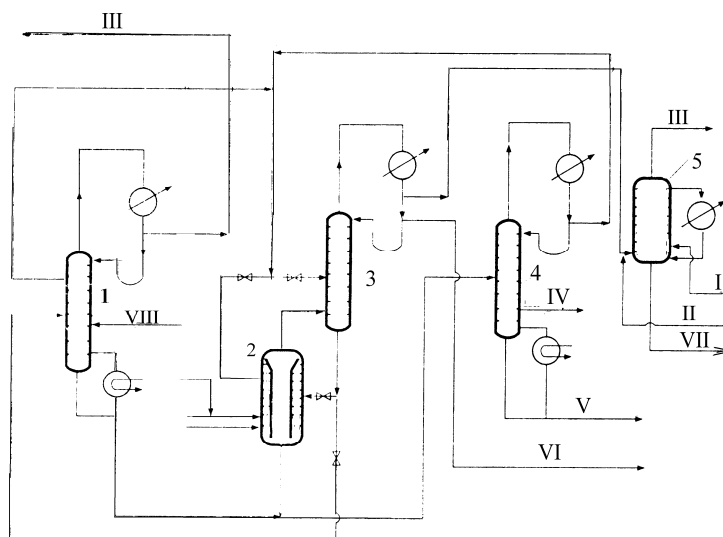


Рис. 5.1. Принципиальная технологическая схема процесса прямого хлорирования этилена и ректификации дихлорэтана

1, 3, 4 – ректификационные колонны; 2 - реактор; 5 – реактор хлорирования.

Потоки: I – хлор; II – этилен; III – абгазы; IV – на переработку; V – на сжигание; VI – товарный дихлорэтан; VII – дихлорэтан на промывку; VIII – легкокипящие продукты на переработку

Окислительное хлорирование этилена. Основной стадией в производстве винилхлорида сбалансированным методом является окислительное хлорирование этилена. Все промышленные процессы оксихлорирования этилена могут быть разделены по двум главным признакам: проведение процесса на неподвижном или в "кипящем слое" катализатора и использование в качестве окислителя чистого кислорода или воздуха. В настоящее время большинство крупных мировых производителей винилхлорида применяют процесс в "кипящем слое".

Оксихлорирование этилена проводят в газовой фазе при 600-615 К и давлении 150 кПа на стационарном или в "кипящем слое" катализатора. В качестве катализатора используют хлориды меди, калия, натрия и других металлов на носителях, однако промышленный катализатор представляет собой хлорид меди (II), нанесенный на сферический оксид алюминия. Содержание меди в катализаторе составляет 4-6% (масс.). В качестве окислителя используют воздух или кислород. Применение кислорода позволяет в десятки раз снизить объем отходящих газов и дает возможность проводить процесс при более низкой температуре. Кроме того, удлиняется срок службы катализатора и повышается производительность установки. Несмотря на высокую стоимость чистого кислорода, в промышленности наблюдается тенденция перевода действующих установок с воздуха на кислород.

Принципиальная технологическая схема процесса оксихлорирования представлена на рис. 5.2.

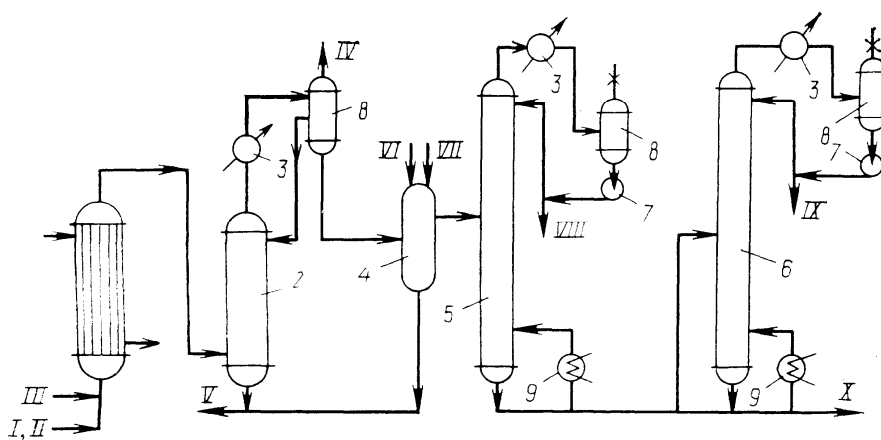


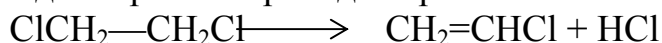
Рис. 5.2. Принципиальная технологическая схема процесса получения 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) оксихлорированием этилена

1 - реактор; 2 - закалочная колонна; 3 - холодильник; 4 – нейтрализатор; 5, 6 – ректификационные колонны; 7 – насос; 8 – сборник; 9 - кипятильник. Поток: I – хлорид водорода; II – воздух; III – этилен; IV – продукт на абсорбцию; V – сточные воды; VI – вода; VII – NaOH; VIII – легкая фракция; IX – 1,2-ДХЭ; X – кубовые остатки

В трубчатый реактор 1 подают этилен, хлорид водорода и воздух; при 483-533 К происходит реакция в присутствии катализатора хлорида меди, нанесенного на оксид алюминия или алюмосиликат. Применяется небольшой избыток этилена. В закалочной колонне 2 отделяют HCl, из которого получают кислоту. Инертные газы уходят сверху сборника 8, верхний слой которого поступает в колонну 2; хлорсодержащий продукт нейтрализуют и промывают в колонне 4, а затем разделяют на легкую фракцию и дихлорэтан в колоннах 5 и 6. Кубовые остатки отводят. В колонне 5 происходит также осушка влажного дихлорэтана азеотропной перегонкой.

Пиролиз дихлорэтана. Целевой продукт сбалансированного процесса – винилхлорид - образуется на стадии дегидрохлорирования (пиролиз) дихлорэтана.

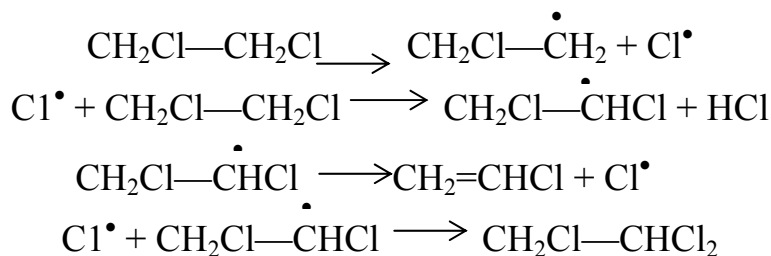
Пиролиз дихлорэтана проводят при 723-793 К и давлении 2 МПа:



Степень конверсии дихлорэтана за один проход составляет 50-60% с селективностью по винилхлориду 96-99%.

Пиролиз дихлорэтана протекает по радикальноцепному механизму. Реакция начинается с разрыва связи C—Cl в молекуле дихлорэтана и образования свободных радикалов, которые далее способствуют развитию цепи – отрыв атома H радикалом Cl• от молекулы дхлорэтана и молекулярный распад 1,2-

дихлорэтильного радикала. Реакция обрыва цепи происходит при рекомбинации радикалов:



Основное влияние на скорость пиролиза дихлорэтана оказывает температура. На рис. 5.3 показана зависимость конверсии дихлорэтана от температуры.

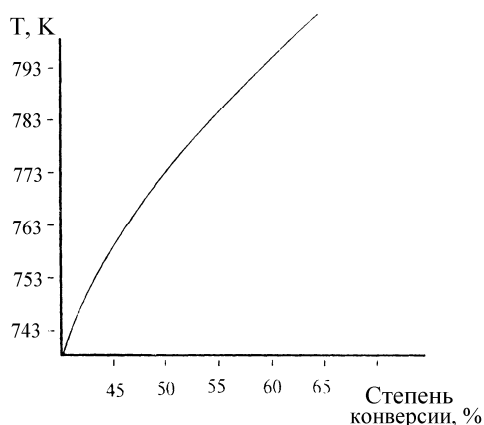


Рис. 5.3. Зависимость степени конверсии дихлорэтана от температуры процесса.

Значительное влияние на скорость процесса и состав продуктов могут оказывать добавки иницирующего и ингибирующего действия. На стадию пиролиза обычно поступает дихлорэтан, содержащий не менее 99,2% основного вещества. В качестве примесей, как правило, содержатся хлорэтаны, хлорэтен и бензол. В табл. 5.2. и 5.3 приведены примеры иницирующего и ингибирующего действия некоторых веществ.

Таблица 5.2

Иницирующая активность некоторых соединений при температуре процесса 648 К в проточном реакторе

Инициатор	Количество инициатора, % (мас.)	Степень конверсии дихлорэтана, %
Без инициатора (термический пиролиз)	0	0,8
Оксид азота	1,0	1,8
Диоксид азота	1,0	3,6
Тетраэтилсвинец	0,1	8,4
Тетраэтилсвинец + хлор	0,1+0,1	8,5
Гексахлорэтан	1,0	12,4
Диоксид азота + хлор	0,5 + 0,5	20,5
Гексахлорэтан	2,5	25,0
Гексахлорэтан + хлор	2,5 + 0,1	32,0

Оксид азота + хлор	0,5 + 0,5	55,9
Хлор	0,5	56,1
	1,0	63,7
Хлористый нитрозил	1,0	66,3
Кислород	1,0	67,9
	1,5	71,0

Таблица 5.3

**Ингибирующая активность некоторых соединений
при температуре процесса 773 К в дифференциальном реакторе**

Ингибитор	Количество ингибитора, % (мас.)	Конверсия дихлорэтана, %
Без ингибитора (термический пиролиз)	0,0	41,2
1,1 -дихлорэтан	0,1	21,2
1,2-дихлорпропан	0,1	24,2
Бензол	0,3	27,5
1,2,3-трихлорпропан	0,1	28,0
Бензол	0,1	29,0
Хлористый аллил	0,1	31,0
Бензол	0,5	32,5

Сбалансированный метод получения винилхлорида на основе этилена разработан Ю.А. Трегером (НИИ «Синтез», Россия). Этот способ реализован в промышленном масштабе на ряде предприятий в России и за рубежом.

***Одностадийный процесс синтеза винилхлорида из этилена
(процесс фирмы "Стаффер")***

Фирма "Стаффер" осуществила одностадийный процесс термохлорирования этилена до винилхлорида при 625-775 К и давлении 0,35-1,4 МПа. В качестве катализаторов термохлорирования этилена использовались железо, щелочные и щелочноземельные металлы и их оксиды, хлорид меди в смеси с асбестом, расплавы хлоридов меди и другие композиции. Объединение стадий хлорирования и пиролиза (термохлорирование) представляет некоторые трудности, так как параметры этих процессов существенно различаются. Разработанный для термохлорирования реактор состоит из трех секций, в одной из которых происходит пиролиз дихлорэтана, поступающего из реактора оксихлорирования, во второй - термохлорирование этилена до винилхлорида и дихлорэтана, а в третьей - завершается пиролиз дихлорэтана, непревратившегося в первых двух секциях.

Двухстадийный процесс синтеза винилхлорида из этилена

Одним из недостатков описанной выше технологической схемы получения винилхлорида является ее многостадийность. Значительные трудности связаны с процессом термического дегидрохлорирования дихлорэтана вследствие затрат большого количества тепла и образования побочных продуктов: ацетилена, бутадиена, хлоропрена, а также интенсивного смоло- и коксообразования. Естественным путем снижения энергии активации и, соответственно, температуры процесса является применение катализаторов. Кроме того, в самом сбалансированном процессе скрыта возможность использования тепла экзотермической реакции оксихлорирования этилена (238,8 кДж/моль) для осуществления эндотермической реакции дегидрохлорирования дихлорэтана (71,2 кДж/моль). Очевидно, что можно совместить эти процессы в одной реакционной зоне либо сбалансировать их по теплообмену.

Принципиальная технологическая схема совмещенного процесса представлена на рис. 5.4.

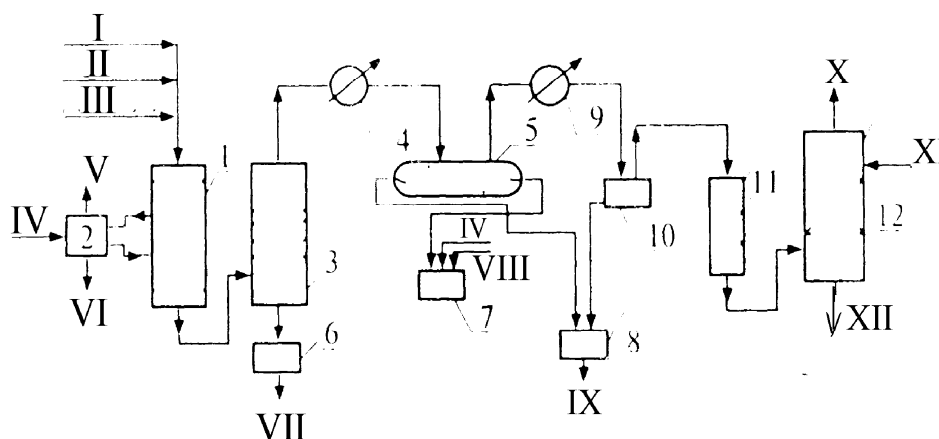


Рис. 5.4. Принципиальная технологическая схема совмещенного процесса получения винилхлорида из этилена

1 - реактор; 2 - котел-утилизатор; 3 - закалочная колонна; 4,9 - холодильники; 5, 10 - сепараторы; 6, 8, 14 - сборники; 7 - смеситель; 11 - скруббер; 12 - абсорбционная колонна.

Потоки: I - этилен; II - хлорид водорода; III - воздух; IV - вода; V - пар; VI - слив; VII - щелочной раствор; VIII - NaOH; IX - дихлорэтан на отмывку; X - абгазы; XI - дихлорэтан; XII - смесь дихлорэтана и винилхлорида.

Совмещенный процесс получения винилхлорида протекает в кожухотрубном реакторе на стационарном слое катализатора. В реактор 1, заполненный катализатором, под давлением 0,4 МПа подают этилен, хлорид водорода и воздух, подогретые до 423 К. Реакция протекает при 623 К. Основные показатели процесса приведены ниже.

Селективность по винилхлориду, %.....	54
Селективность по CO и CO ₂ , %.....	5
Степень конверсии, %	
этилена	76
хлорида водорода	66
кислорода	91

Процесс получения винилхлорида состоит из двух основных стадий: прямого хлорирования этилена и совмещенного процесса окислительного хлорирования этилена и пиролиза дихлорэтана.

В ходе реакции в реакторе 1 происходит выделение тепла, для снятия которого в межтрубное пространство подается теплоноситель. Регенерация теплоносителя осуществляется в котле-утилизаторе 2. Выходящие из реактора реакционные газы, содержащие органический продукты (винилхлорид, 1,2-дихлорэтан, этилхлорид, дихлорэтилены и др.), оксиды углерода, пары воды, азот и непрореагировавшие этилен, хлорид водорода, кислород при 623 К поступают в куб закалочной колонны 3. Температура газов в колонне снижается до 383-393 К.

Охлажденные и нейтрализованные газы из верхней части закалочной колонны 3 поступают в конденсатор 4, в котором происходит частичная конденсация влаги и дихлорэтана. Конденсат поступает на разделение фаз в аппарат 5, из которого дихлорэтан направляется в сборник дихлорэтана сырца 8, а вода - в смеситель 7 для приготовления раствора щелочи. Газовый поток, содержащий винилхлорид, этилен, не сконденсировавшиеся органические продукты, влагу, инертные газы, поступает в холодильник 9, в котором охлаждается до 278 К, проходит через сепаратор 10 и скруббер 11, где высушивается до содержания влаги 10-20 частей на 1 млн. и далее направляется в абсорбционную колонну 12.

При суммарной степени превращения этилена в винилхлорид, равной 89%, процесс становится конкурентоспособным по отношению к традиционному сбалансированному процессу.

Синтез винилхлорида из этана

Современные производства винилхлорида как из этилена, так и из ацетиленов характеризуются высокими выходами и относительно низкими капиталовложениями. Поэтому дальнейшее усовершенствование процесса должно пойти по пути выбора дешевого и доступного углеводородного сырья. Таким сырьем является этан.

В НИИ "Синтез" под руководством Ю.А. Трегера разработан процесс получения винилхлорида из этана, который включает следующие стадии:

- оксихлорирование этана до винилхлорида и этилена;
- хлорирование этилена до дихлорэтана;
- пиролиз дихлорэтана;

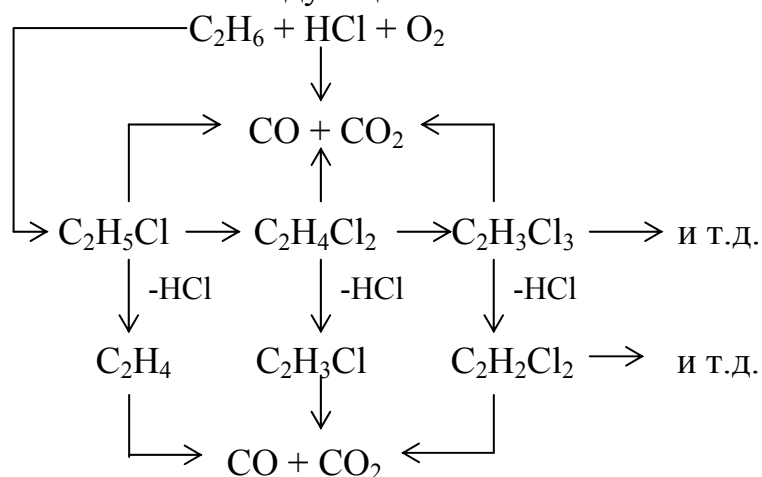
- переработка хлорорганических продуктов с получением три- и перхлорэтилена.

Все стадии процесса, исключая оксихлорирование этана, аналогичны соответствующим стадиям сбалансированного процесса получения винилхлорида из этилена.

Окислительное хлорирование этана - гетерогенно-каталитический процесс, включающий ряд последовательно-параллельных реакций.

В зависимости от условий проведения реакции могут образовываться различные хлорпроизводные этана и этилена. Синтез винилхлорида протекает в интервале температуры 723-823 К. При более низких температурах (573-623 К) основными продуктами реакции являются этилхлорид и дихлорэтан, выход винилхлорида невелик.

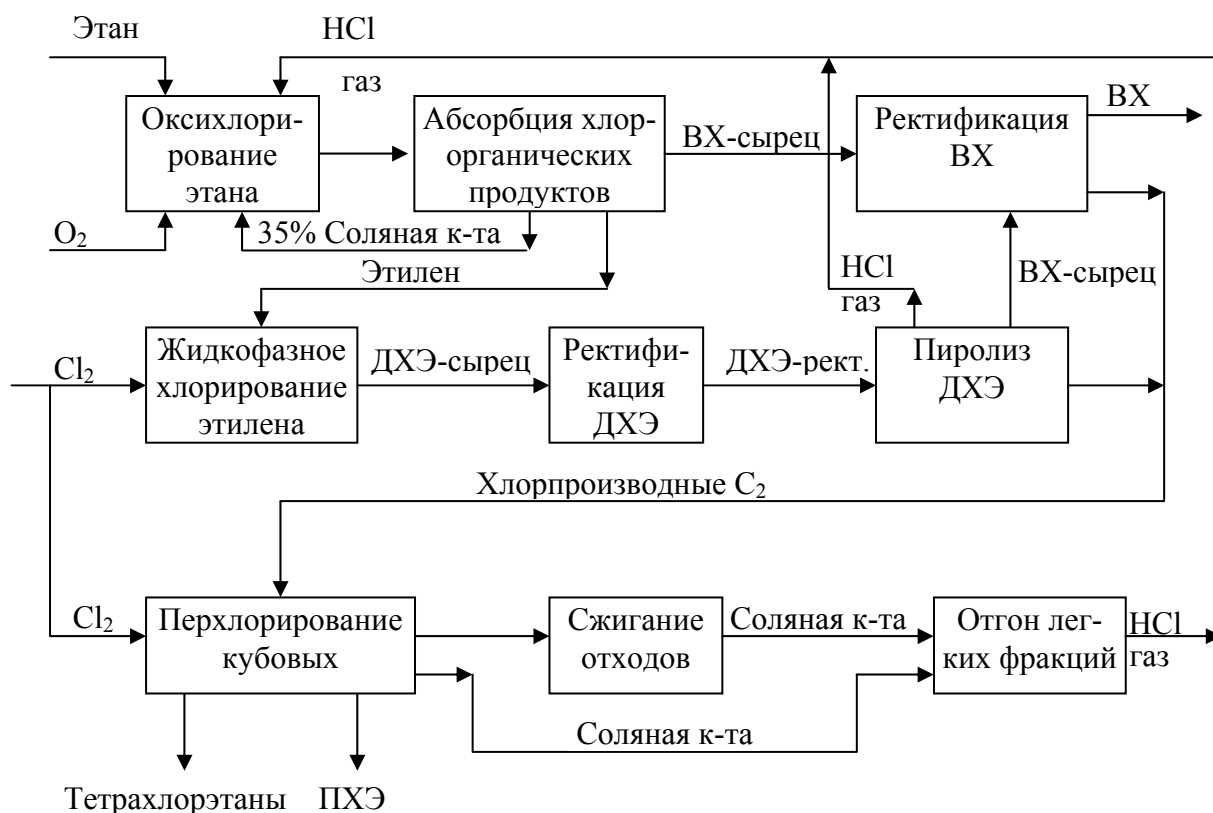
Процесс окислительного хлорирования этана сопровождается образованием этилена и хлорэтиленов в результате сопряжения реакций заместительного и аддитивного хлорирования с реакциями дегидрирования и дегидрохлорирования хлоралканов. Различные пути образования винилхлорида и его дальнейших превращений можно описать следующей схемой:



Винилхлорид образуется только в результате дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана. В процессе оксихлорирования этана происходит значительное образование оксидов углерода за счет окисления углеводородов и хлоруглеводородов. Блок-схема получения винилхлорида (ВХ) из этана представлена ниже (схема 5.1)

Оксихлорирование этана осуществляется в кипящем слое катализатора при температуре 820 К и давлении 0,2 МПа. В качестве катализатора используют силикагель, пропитанный хлоридами меди и калия.

Схема 5.1



Гидрохлорирование ацетилена

В основе метода получения винилхлорида гидрохлорированием ацетилена лежит каталитическая реакция, протекающая с большим выделением тепла:



Этот способ отличается простотой технологического оформления процесса, низкими капиталовложениями, высокой селективностью по винилхлориду, однако способ не нашел широкого промышленного применения в связи с высокой стоимостью ацетилена. Карбидный ацетилен может конкурировать с этиленом как сырье для производства винилхлорида, если его стоимость не превышает стоимости этилена более на 40%.

Гидрохлорирование ацетилена проводят обычно в присутствии хлорида ртути, нанесенного в количестве 10-15% на активированный уголь, в стационарном слое катализатора при 425-535 К и давлении 0,2-1,5 МПа. Степень превращения ацетилена составляет 98,5% с селективностью по винилхлориду 98%.

Хотя многие каталитические системы проявляют высокую активность, в настоящее время в промышленности применяется только катализатор на основе HgCl_2 (сулема), несмотря на его высокую токсичность. Для повышения удерживающей способности активированного угля по отношению к хлориду ртути вводятся добавки аминов.

Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рис. 5.5.

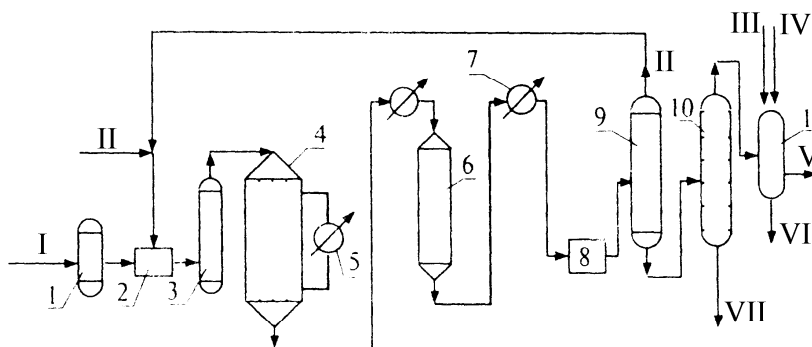


Рис. 5.5. Принципиальная технологическая схема получения винилхлорида гидрохлорированием ацетилена

1 – фильтр; 2, 3 – смесители; 4 – реактор; 5 – теплообменник; 6 – адсорбер; 7 – теплообменник; 8 – компрессор; 9, 10 – ректификационные колонны; 11 – колонна щелочной осушки и нейтрализации.

Потоки: I – ацетилен; II – хлорид водорода; III – NaOH; IV – вода; V – винилхлорид; VI – сточные воды; VII – отходы на сжигание

Ацетилен после компримирования, осушки и очистки проходит через фильтр 1 и под давлением до 70 кПа поступает на смешение с хлоридом водорода в аппараты 2 и 3. Полученная смесь газов с температурой до 308 К поступает в реактор гидрохлорирования 4. Трубки реактора заполнены катализатором - сулема на носителе. Тепло реакции снимается водой или диэтиленгликолем, циркулирующим в межтрубном пространстве с последующим охлаждением в теплообменнике 5. Выходящий из реактора газ подается в адсорбер 6 для очистки от соединений ртути и после охлаждения в теплообменнике 7 компрессором 8 подается на ректификацию в колонны 9 и 10. Винилхлорид поступает затем в колонну щелочной осушки и нейтрализации 11.

В НИИ "Синтез" разработан промышленный процесс гидрохлорирования ацетилена в "кипящем слое" катализатора. Технологическая схема состоит из следующих стадий:

- гидрохлорирование ацетилена;
- очистка и осушка реакционного газа;
- абсорбция винилхлорида из реакционного газа;
- гидрохлорирование абгазного ацетилена;
- ректификация винилхлорида

5.1.7. Получение винилиденхлорида

Винилиденхлорид (1,1-дихлорэтен) $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ - бесцветная летучая жидкость со слабым запахом, напоминающим запах хлороформа. Основные физические свойства винилиденхлорида приведены ниже:

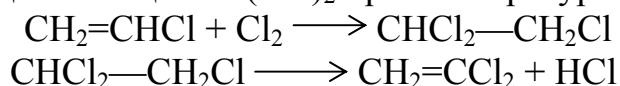
Т. кип., К 304,7 Т.пл., К 150,47 d_4^{20} 1,2122 n_D^{20} 1,4271

Винилиденхлорид хорошо растворяется в обычных органических растворителях, в воде растворяется плохо.

В присутствии пероксидных инициаторов легко полимеризуется, а также вступает в реакции сополимеризации с различными мономерами. Гомополимеризацию винилиденхлорида используют для синтеза получения поливинилиденхлорида $[\text{—CH}_2\text{—CCl}_2\text{—}]_n$. Широко распространены сополимеры винилиденхлорида с винилхлоридом. Сополимеризацией винилиденхлорида с акрилонитрилом получают латексы, из которых вырабатывают химически стойкие волокна. Сополимеры винилиденхлорида с бутадиеном обладают повышенной масло- и бензостойкостью, их выпускают в виде латекса и используют для производства искусственной кожи.

Винилиденхлорид применяют также для производства фреонов и метилхлороформа.

В промышленности винилиденхлорид получают главным образом жидкофазным дегидрохлорированием 1,1,2-трихлорэтана (продукт хлорирования винилхлорид) гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при температуре ~ 373 К:



В качестве побочного продукта образуется монохлорацетилен, способный к самовоспламенению. Для подавления образования монохлорацетилена применяют водный раствор щелочи, содержащей хлорид натрия. Это позволяет понизить растворимость винилиденхлорида и уменьшить возможность его вторичных превращений.

Принципиальная технологическая схема производства винилиденхлорида из винилхлорида представлена на рис. 5.6. Винилхлорид испаряется в аппарате 1 и вместе с хлором поступает в хлоратор 2, заполненный 1,1,2-трихлорэтаном. Реактор представляет собой вертикальный стальной аппарат с мешалкой и рубашкой для снятия тепла реакции с помощью испаряющегося жидкого винилхлорида. Процесс проводят при 298 К и 0,3 МПа, соотношении винилхлорид : хлор, равном 1:1,05 (моли), в присутствии в качестве катализатора хлорида железа. Газы после прохождения конденсатора 3 и сепаратора 4 отводят на очистку. Образовавшийся 1,1,2-трихлорэтан проходит нейтрализатор 5 для удаления непревращенного хлора и образовавшегося в качестве побочного продукта HCl с помощью 2%-го раствора NaOH .

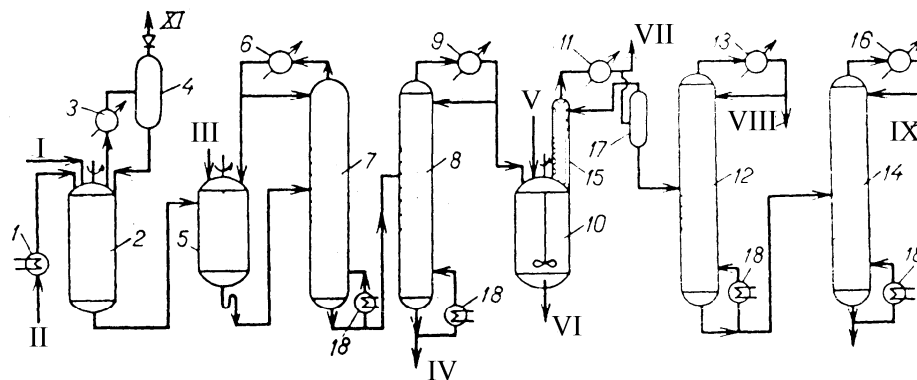


Рис. 5.6. Принципиальная технологическая схема получения винилиденхлорида из винилхлорида

1 - испаритель; 2, 10 - реакторы; 3, 6, 9, 11, 13, 16 - конденсаторы; 4, 17 - сепараторы; 5 - нейтрализатор; 7, 8, 12, 14 - ректификационные колонны; 15 - насадка; 18 - кипятильник.

Потоки: I - хлор; II - винилхлорид; III - щелочь; IV - тетрахлорэтаны; V - $\text{Ca}(\text{OH})_2$; VI - шлам; VII - отдувка; VIII - легкая фракция; IX - винилиденхлорид; X - отходы

Далее 1,1,2-трихлорэтан поступает на азеотропную перегонку 7, отделяется от воды в конденсаторе 6 и возвращается в колонну 7 на орошение. Избыток 1,1,2-трихлорэтана рециркулирует в нейтрализатор 5. Из осушенного продукта выделяют 1,1,2-трихлорэтан в колонне 8. Из нижней части колонны 8 удаляется остаток, состоящий из тетрахлорэтанов.

Дегидрохлорирование 1,1,2-трихлорэтана осуществляют в стальном реакторе 10 раствором $\text{Ca}(\text{OH})$ концентрацией 160-200 г/л при 353 К. В реакторе поддерживают 50%-ный избыток щелочного агента (по сравнению со стехиометрическим). Для стабилизации винилиденхлорида в реактор постоянно подают аммиак. Смесь винилиденхлорида с парами воды и 1,1,2-трихлорэтаном охлаждается в холодильнике 11 и поступает в аппарат 17 с насадкой, в котором конденсат расслаивается на органический и водный слой. Органический слой возвращается на орошение насадки в аппарате 15, а водный направляют на ректификацию в колонны 12 и 14. В высушенный винилиденхлорид вводят в качестве ингибитора полимеризации хинон. Винилиденхлорид хранят в емкости при 263 К и 0,06 МПа.

Недостатками метода является возникновение большого количества загрязненных сточных вод и образованием трудноутилизируемой соли CaCl_2 . Более эффективно применение для дегидрохлорирования растворов едкого натра или аммиака.

Газофазный процесс проводят при 773 К на хлоридах бария, меди или кальция в качестве катализатора и с добавками хлора, брома или кислорода в качестве инициатора. Мономер в качестве примеси содержит 1,2-дихлорэтан, от

которого освобождаются азеотропной перегонкой с метанолом с последующей отмывкой от него водой.

5.1.8. Получение хлоропрена

Хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$ - хлорсодержащее производное бутадиена, в котором атом водорода у второго углеродного атома замещен на хлор. Для получения каучуков специального назначения к основному мономеру при полимеризации добавляют в небольших количествах (3-15%) другие мономеры: стирол, изопрен, акрилонитрил и пр. Хлоропрен используют в промышленности как мономер для производства масло- и бензостойкого хлоропренового каучука. Такой каучук обладает многими ценными свойствами: негорючестью, свето- и озоностойкостью, повышенной бензо- и маслостойкостью, устойчивостью к действию кислот и щелочей.

Хлоропреновые каучуки используют в производстве разнообразных изделий и деталей, которые эксплуатируются в контакте с агрессивными средами, например уплотнителей, шлангов, рукавов, ремней, прорезиненных тканей, защитных оболочек, кабелей и т.д. Жидкие хлоропреновые каучуки применяют для создания антикоррозионных покрытий.

Промышленное производство хлоропрена было организовано в Советском Союзе еще в 1940 г. В настоящее время выпуск хлоропрена и каучуков на его основе в больших масштабах осуществляется в России, США, Японии, ФРГ и других промышленно развитых странах. Объем мирового производства хлоропреновых каучуков составил в 2000 г. 500 тыс. т.

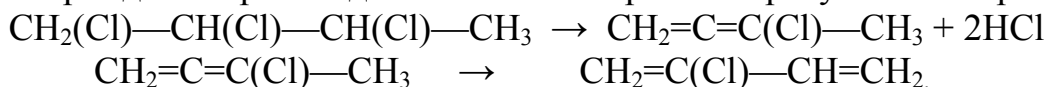
Мономер хлоропрен - бесцветная легколетучая жидкость, обладающая характерным эфирным запахом. В воде плохо растворяется, слабо смешивается со многими органическими растворителями. Основные физические свойства хлоропрена приведены ниже:

Т. пл., К 143 Т. кип., К 332.4 n_4^{20} 1,42194 d_4^{20} 0,958

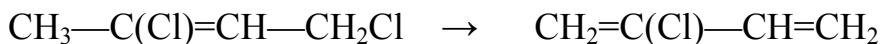
Хлоропрен с воздухом образует взрывоопасные смеси, обладает вредным физиологическим действием. Он склонен к самопроизвольной полимеризации, причем при длительном хранении даже в присутствии ингибиторов образуются димеры.

Препаративные способы синтеза хлоропрена

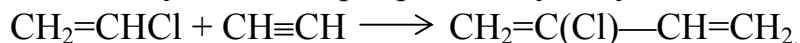
Хлоропрен может быть получен термическим дегидрохлорированием 1,2,3- или 2,2,3-трихлорбутана при температуре ~600 К. Образующееся в качестве интермедиата производное аллена быстро изомеризуется в хлоропрен:



Хлоропрен образуется также из 1,3-дихлорбутена-2 при 530 К в присутствии SiO_2 или каолина с высоким выходом:

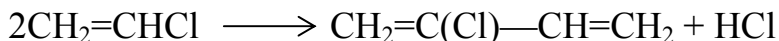


Сырьем для получения хлоропрена могут служить винилхлорид и ацетилен:



При этом в качестве катализатора используется монохлорид меди.

Винилхлорид при температуре 700 К в паровой фазе на медных, кадмиевых, оловянных или свинцовых катализаторах также превращается в хлоропрен:



Однако в промышленном масштабе хлоропрен получают в основном из ацетилена и бутадиена.

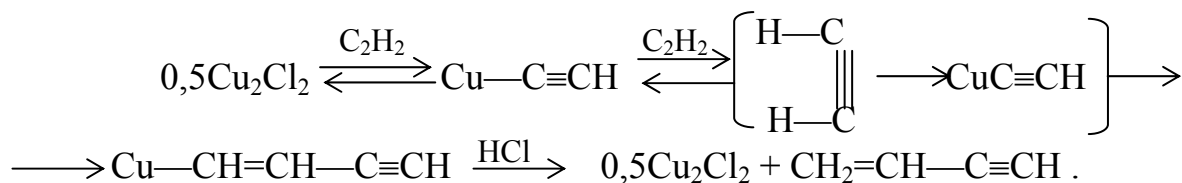
Промышленные способы синтеза хлоропрена

Производство хлоропрена из ацетилена. До недавнего времени это был единственный промышленный способ получения хлоропрена. Синтез хлоропрена на основе ацетилена осуществляют в две стадии: на первой стадии ацетилен димеризуется в винилацетилен, на второй - винилацетилен гидрохлорируется в хлоропрен.

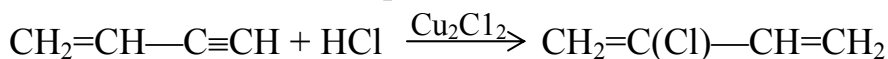
Димеризацию ацетилена проводят при 333-353 К в присутствии катализатора - хлорида одновалентной меди:



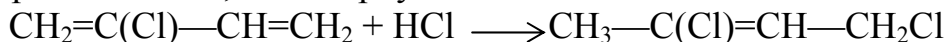
В качестве катализаторов могут применяться также катализаторы Ньюленда: подкисленный раствор Cu_2Cl_2 , NH_4Cl , NaCl . Превращение ацетилена происходит по механизму внедрения:



Гидрохлорирование винилацетилена проводят в среде водного раствора хлорида одновалентной меди при 313-323 К.



Основной побочной реакцией является дальнейшее гидрохлорирование хлоропрена с образованием 1,3-дихлорбутенов-2:



Принципиальная технологическая схема производства хлоропрена из ацетилена представлена на рис. 5.7.

Исходный ацетилен поступает на димеризацию в реактор 1. Температура реакции поддерживается в интервале 333-353 К, время контакта 15-17 с. Пары реакционной смеси из реактора попадают в скруббер 2, в котором освобождаются от соляной кислоты и поступают на конденсацию.

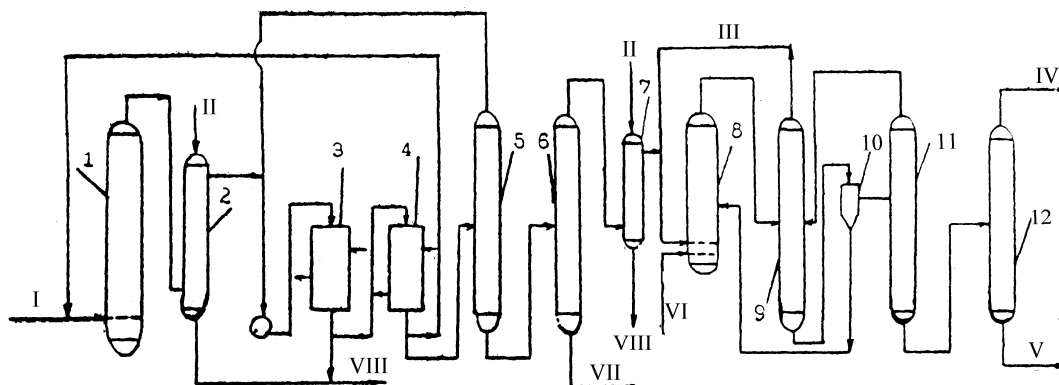


Рис. 5.7. Принципиальная технологическая схема получения хлоропрена из ацетилена

1 - реактор димеризации; 2, 7 - скрубберы; 3 - конденсатор-осушитель; 4 - конденсатор; 5, 6, 9, 11, 12 - ректификационные колонны; 8 - реактор гидрохлорирования; 10 - сепаратор.

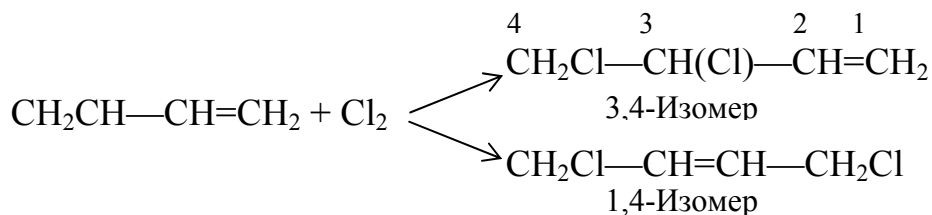
Потоки: I – ацетилен; II – вода; III – винилацетилен; IV – хлоропрен; V – дихлорбутены; VI – хлорид водорода; VII – дивинилацетилен; VIII – сточные воды на очистку

В конденсаторе-осушителе 3 пары винилацетилена освобождаются от воды, а в аппарате 4 от непрореагировавшего ацетилена. Далее винилацетилен проходит ректификационные колонны 5 и 6, скруббер 7 и затем поступает в реактор 8 на гидрохлорирование. Реакцию проводят при 303-323 К и времени контакта ~5 с. Очистку и выделение товарного хлоропрена производят в ректификационных колоннах.

Достоинством способа получения хлоропрена из ацетилена является то, что в качестве хлорирующего агента используется хлорид водорода, который на предприятиях хлорорганического синтеза во многих производствах образуется как побочный продукт. К недостаткам процесса относятся повышенная взрывоопасность, высокие капитальные затраты по сравнению с другими методами.

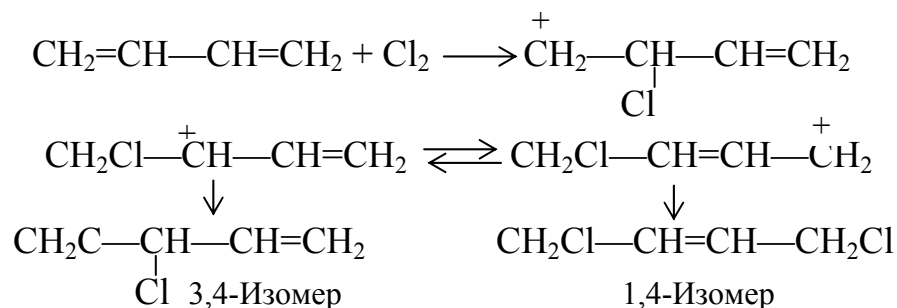
Производство хлоропрена из углеводородов C_4 . В 1966 г. во Франции была пущена в эксплуатацию промышленная установка получения хлоропрена из бутадиена.

Хлорирование бутадиена-1,3 осуществляют в паровой фазе при температуре ~573 К. Бутадиен и хлор предварительно подвергают осушке и очистке от кислорода. Во избежание нежелательных побочных реакций бутадиен-1,3 берут в избытке по отношению к хлору. В этих условиях основными продуктами реакции являются *цис*- и *транс*-изомеры 1,4-дихлорбутенов-2 и 3,4-дихлорбутенов-1:



В качестве побочных продуктов вследствие полного хлорирования бутадиена образуются тетрахлорбутаны.

Получение хлоропрена путем дегидрохлорирования возможно только из 3,4-изомера дихлорбутена. В условиях кинетического контроля образование 3,4-изомера является преобладающим. Термодинамически же предпочтительно образование более устойчивого 1,4-изомера. Это обстоятельство обуславливается механизмом присоединения электрофильных реагентов к бутадиену, соответствующим двум возможным вариантам образования промежуточных продуктов:



Хлорирование бутадиена проводят при повышенных температурах (573 К) и малом времени контакта (0,01 с). Такой технологический прием позволяет повысить концентрацию 3,4-изомера в реакционной смеси до 60-70%. Дальнейшее повышение степени превращения бутадиена в 3,4-дихлорбутен может быть осуществлено путем изомеризации 1,4-дихлорбутена. Процесс изомеризации катализируется солями меди.

Принципиальная технологическая схема получения хлоропрена из бутадиена-1,3 представлена на рис. 5.8.

Сырье - бутадиен и хлор - подаются в реактор газофазного хлорирования 1. Образовавшаяся в реакторе смесь продуктов хлорирования и непрореагировавшего бутадиена после охлаждения поступает в отпарную колонну 2, в которой происходит отделение бутадиена и хлорида водорода от хлоруглеводородов. В скруббере 3 происходит поглощение хлорида водорода водой, а бутадиен после осушки в аппарате 4 возвращается на хлорирование.

Смесь изомеров дихлорбутенов: 3,4-дихлорбутена-1, цис- и транс-1,4-дихлорбутена-2 из куба колонны 2 поступает на изомеризацию в аппарат 5. Далее паровая смесь из аппарата 5 поступает на ректификацию в колонну 6, откуда 3,4-дихлорбутен-1 выводится в виде дистиллята, а непрореагировавшие 1,4-дихлорбутены-2 возвращаются на изомеризацию. Чистый 3,4-дихлорбутен-1 направляется на дегидрохлорирование в реактор 7, в который подается водный

раствор NaOH. Образовавшийся хлоропрен поступает на ректификацию в колонну 9, где отделяется от побочных продуктов.

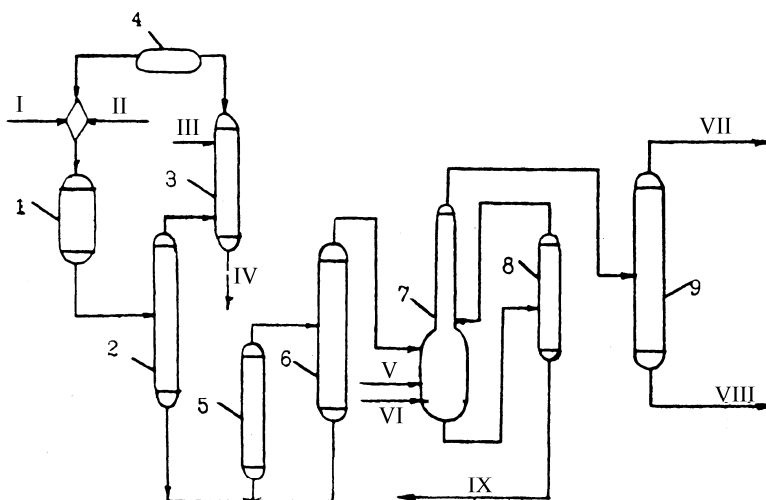


Рис. 5.8. Принципиальная технологическая схема получения хлоропрена из бутадиена-1,3

1 - реактор; 2 - отпарная колонна; 3 - скруббер; 4 - осушитель; 5 - аппарат для изомеризации; 6 - колонна выделения 3,4-дихлорбутена-1; 7 - дегидрохлоратор; 8 - колонна для выделения хлорида натрия; 9 - ректификационная колонна.

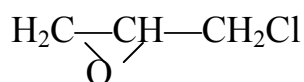
Потоки: I – бутадиен; II – хлор; III – вода; IV – соляная кислота; V – NaOH; VI – пар; VII – хлоропрен; VIII – 1-хлорбутadiен; IX – раствор NaCl на утилизацию

Сравнение технико-экономических параметров рассмотренных процессов показывает, что себестоимость хлоропрена, полученного из бутадиена, выделенного из фракции C_4 пиролиза, ниже, чем при хлорировании чистого бутадиена.

Достоинством же процесса получения хлоропрена из бутан-бутиленовой фракции является доступность углеводородного сырья. Недостатки этого способа: сравнительно большие капитальные затраты, большой расход хлора, образование сравнительно больших количествах побочного хлорида водорода.

5.1.9. Получение эпихлоргидрина

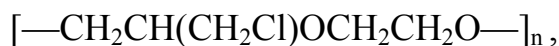
Эпихлоргидрин (1-хлор-2,3-эпоксипропан, хлорметилоксиран) - бесцветная жидкость с резким неприятным запахом; т.пл. 216 К, т.кип. 389,1 К. Хорошо растворяется в органических растворителях.



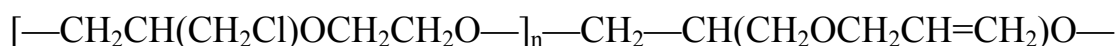
Эпихлоргидрин применяют для промышленного производства эпихлоргидриновых каучуков - гомо- и сополимеров эпихлоргидрина. В промышленности выпускают гомополимер эпихлоргидрина общей формулы



сополимер эпихлоргидрина с этиленоксидом

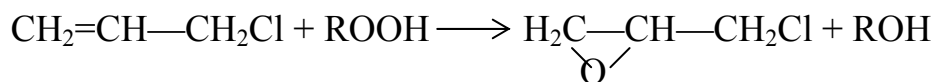


и терполимер эпихлоргидрина, этиленоксида и аллилглицидилового эфира



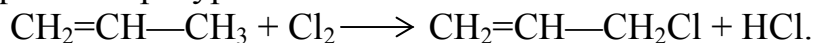
Эпихлоргидриновые каучуки применяют для производства маслостойких деталей (шланги, прокладки, рукава, манжеты, кольца, торцевые уплотнители), используемых в нефтяной промышленности, авто- и авиастроении. Гомополимер применяют также как огнестойкий материал и покрытие для кабелей. Из эпихлоргидрина производят глицерин, эпоксидные олигомеры и ионообменные смолы.

Эпихлоргидрин получают эпоксидированием аллилхлорида гидропероксидами:



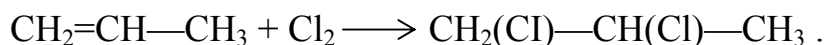
Эпоксидирование аллилхлорида проводят при 350-410 К в присутствии молибденсодержащего катализатора. В качестве катализаторов применяют органические соединения молибдена, полученные взаимодействием Мо с $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ в присутствии алифатических спиртов фракции $\text{C}_1\text{—C}_4$ при 300-400 К.

Исходный аллилхлорид получают заместительным хлорированием пропилена при температуре 773-793 К:



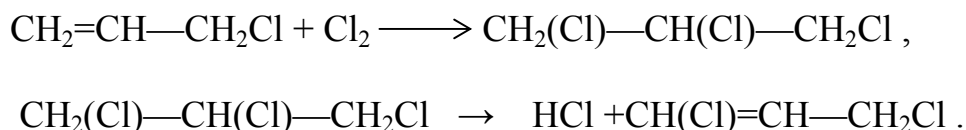
Реакция протекает с выделением большого количества тепла. Для улучшения отвода тепла, а также для предотвращения образования продуктов глубокого хлорирования соотношение пропилен: хлор поддерживают на уровне 5:1. В этих условиях хлор превращается полностью, а пропилен - на 20% за один проход.

Основным побочным продуктом является 1,2-дихлорпропан, образующийся в результате присоединения хлора по двойной связи пропилена:



Дихлорпропаны главным образом ответственны и за появление в продуктах реакции 1- и 2-хлорпропенов, образующихся путем дегидрохлорирования дихлорпропанов.

Образование дихлорпропенов связывают с последующим хлорированием образующегося аллилхлорида и его дегидрохлорированием:



Более подробно процессы получения эпихлоргидрина рассмотрены в разд. 9.6.

5.2. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ

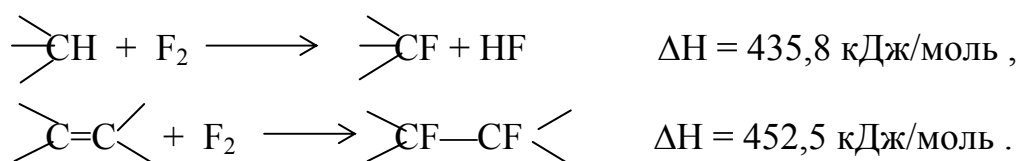
Фторполимеры - гомополимеры фторпроизводных этилена и их сополимеры с другими олефинами и фторсодержащими олефинами - обладают целым рядом ценных свойств: инертностью к большинству химических веществ, термо-, морозо- и атмосферостойкостью, низким коэффициентом трения, высокой адгезионной способностью, негорючестью, водо- и маслоотталкивающими свойствами.

Фторполимеры благодаря высокой термо- и химической стойкости, хорошим диэлектрическим свойствам занимают важное место среди пластических масс. Их широко используют в медицине и технике для изготовления пьезо- и пироэлектриков, электропроводящих материалов, материалов с высокой диэлектрической проницаемостью, резисторов для сверхбольших интегральных схем, оптических волокон.

Наибольшее распространение получили политетрафторэтилен, политрихлорфторэтилен, поливинилиденфторид, а также сополимеры тетрафторэтилена с этиленом, винилиденфторидом, гексафторпропиленом, перфторалкилвиниловыми эфирами и сополимеры хлортрифторэтилена с этиленом.

5.2.1. Теоретические основы процессов фторирования

Прямое фторирование насыщенных углеводородов с замещением атома водорода на фтор, а также присоединение фтора по двойной связи ненасыщенных углеводородов - чрезвычайно экзотермические реакции:



Поскольку тепловой эффект фторирования больше теплового эффекта разрыва С—С-связей (335-356 кДж/моль), в условиях фторирования происходит деструкция органического соединения с образованием фторида водорода и продуктов разложения органического соединения - сажа, тетрафорида углерода и др. Реакция протекает бурно, сопровождается вспышками и взрывами. Поэтому для фторирования в газовой фазе молекулярный фтор разбавляют азотом или гелием и используют газовую смесь, содержащую до 10% фтора. При фторировании в жидкой фазе применяют растворители - обычно хлор или хлорфторуглеводороды или уксусную кислоту.

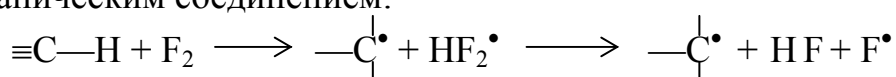
Ниже приведены значения относительных скоростей реакций замещения хлором и фтором первичных, вторичных и третичных атомов водорода в *n*-бутане и изобутилене:

Группа	F	Cl
—CH ₃	1	1
=CH ₂	1,3	4,6
≡CH	2,5	10,3

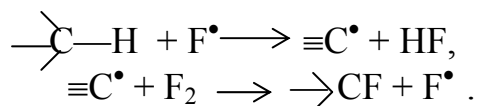
Эти данные свидетельствуют о том, что фторирование является значительно менее селективным процессом, чем хлорирование. Селективность газофазного фторирования еще меньше, чем в жидкой фазе. Вследствие этого низкофторированные углеводороды получают, как правило, не прямым фторированием углеводородов, а замещением атомов хлора на фтор. Прямое фторирование фтором и через высшие фториды металлов используют в промышленности главным образом для получения перфторзамещенных углеводородов, т.е. полностью замещенных насыщенных фторуглеродов. Перфторуглероды обладают исключительно высокой термической и химической стойкостью: только при 1273 К происходит их разложение на углерод и перфторметан. Перфторолефины, у которых связи С—F так же прочны, как и у перфторалканов, сохраняют свойства ненасыщенных соединений, т.е. способность к реакциям присоединения по кратной связи.

5.2.2. Механизм реакций фторирования

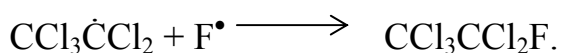
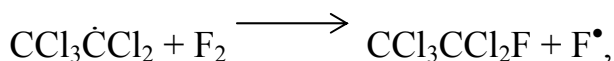
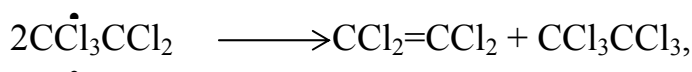
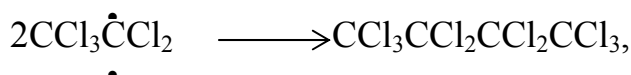
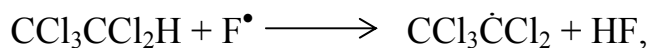
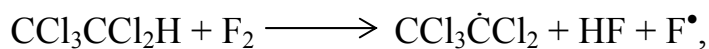
Реакция углеводородов с фтором протекает по свободнорадикальному механизму. Зарождение цепи происходит за счет взаимодействия молекулы фтора с органическим соединением:



Развитие и обрыв цепи осуществляется также как и при протекании свободнорадикальных реакций других типов:



В качестве примера ниже приведена реакция фторирования пентахлорэтана при 363 К, сопровождающаяся образованием продуктов димеризации и диспропорционирования:

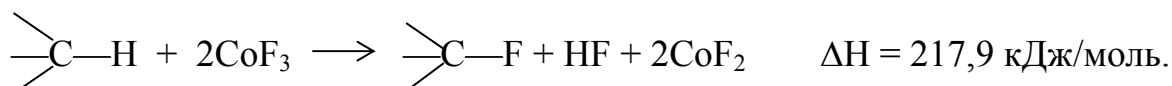


Введение в систему ненасыщенных соединений способствует развитию цепи.

5.2.3. Способы фторирования алканов

Вследствие очень высокой активности фтора реакции фторирования характеризуются низкой избирательностью. Например, при фторировании алканов всегда образуется сложная смесь разнообразных фторпроизводных, а выход монофторида или низших продуктов фторирования оказывается небольшим.

Самым эффективным средством регулирования направления реакций фторирования является использование фторидов металлов в высшем валентном состоянии. Фториды кобальта CoF_3 , серебра AgF_2 , марганца MnF_3 являются весьма эффективными как в реакциях замещения водорода, так и в реакциях присоединения фтора по ненасыщенным связям, причем в обоих случаях наблюдается более низкий тепловой эффект реакции:



Фториды двухвалентных металлов затем фторируются с регенерацией фторида металла в высшей степени окисления:



Монофторирование жидкого бутана и изобутана можно осуществить в низкипящем растворителе (240-354 К) при освещении лампой в 100 Вт.

Полифторирование алкильных заместителей в различных соединениях проводят смесью молекулярного фтора с инертными газами (гелий) в интервале температур от 293 до 383 К в растворителях. Фторирование осуществляют в аппаратах, изготовляемых из латуни, никеля, иногда даже из стали. Используемые в качестве катализаторов фториды металлов наносят на носитель, например на медную стружку.

Металлфторидный процесс

Наибольшее распространение в промышленности получил металлфторидный процесс. Пары фторируемого вещества, сильно разбавленные азотом, пропускают через горизонтальную стальную трубу, заполненную CoF_3 , с лопастной мешалкой. На фторирование в реактор поступают пары углеводорода, разбавленные пяти-десятикратным избытком азота. На входе в реактор поддерживается температура 423-473 К, а на выходе из реактора - 573-653 К. Время контакта равняется 2-3 мин. Выход перфторуглеводородов составляет 80-85%. Процесс проводят до 50%-го превращения трифторида кобальта, после чего в реактор подают фтор, разбавленный азотом, для регенерации катализатора. Периодический характер работы реактора является основным недостатком процесса.

Криогенное фторирование

В последнее время разработан способ криогенного контролируемого фторирования. Схематически устройство криогенного реактора представлено на рис. 5.9.

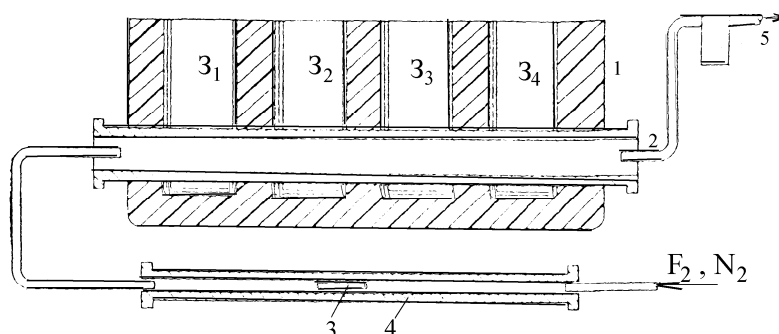


Рис. 5.9. Горизонтальный криогенный реактор фторирования

1 - охлаждаемый бокс; 2 - реактор; 3 - сосуд со фторируемым реагентом; 4 - камера; 5 - ловушка

Реактор 2 представляет собой цилиндрическую горизонтальную колонку, стенки которой выполнены из никеля. Он заполнен инертным наполнителем в виде медных стружек для поглощения выделяющегося тепла и увеличения по-

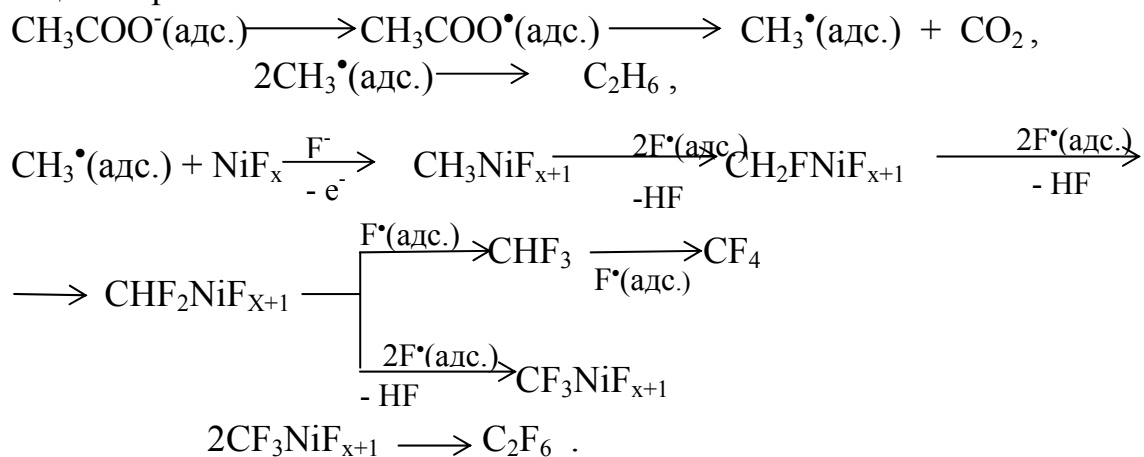
верхности контакта реагентов. Реактор помещен в охлаждаемый жидким азотом бокс 1, наружные стенки которого выполнены из нержавеющей стали. Внутренняя изоляция стенок реактора изготовлена из пенополиуретана или пенополистирола, что обеспечивает поддержание криогенных температур в зонах З₁-З₄. Реагенты поступают в реактор 2 через медную трубку, соединенную с камерой для реагентов 4. Азот и фтор подаются из баллонов в камеру 4, фторированные продукты и непревращенные реагенты выводятся из реактора через ловушку 5. Фторируемое вещество из сосуда 3 выпаривается в охлажденную зону З₁, в которой конденсируется на медных стружках. Затем дозированно вводят фтор, после чего нагревают зону З₁, что обеспечивает перемещение реагентов из зоны З₁ последовательно в зоны З₂, З₃, З₄. При последовательном прохождении реагентов через эти зоны происходит образование перфторированных углеводородов.

В последние годы в промышленности широко используется электрохимическое фторирование.

Электрохимическое фторирование

При электролизе безводного фторида водорода выделяющийся на аноде фтор быстро реагирует с растворенным в жидкости органическим веществом. Основными материалами для изготовления анода являются никель и графит. Электрохимическое фторирование проводят обычно при температуре ниже или вблизи температуры кипения фторида водорода. Электрохимическое фторирование метана, этана, изобутана проходит с образованием монофторзамещенных. Например, при фторировании этана селективность образования C₂H₅F достигает 75%.

Механизм электрохимического фторирования включает участие промежуточных комплексов типа (RH)₂NiF₆, (RH)₃NiF₆ (RH-исходный углеводород). В результате электрохимической реакции на аноде, в зависимости от природы фторируемого соединения, образуются катион-радикалы или свободные радикалы. Например, процесс фторирования уксусной кислоты можно представить следующим образом:



5.2.4. Фторирующие агенты

Гомолитическое фторирование углеводородов протекает при непосредственном воздействии на них молекулярным фтором или фтором, образующимся из гипохлоритов.

Молекулярный фтор

Взаимодействие углеводородов с молекулярным фтором обычно приводит к образованию углерода и фторида углерода, так как вследствие экзотермичности реакции происходит крекинг углеводородной цепи.

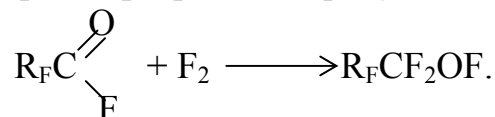
Фторирование функциональных производных углеводородов молекулярным фтором в ряде случаев проводят при облучении УФ-светом, причем фторирующий агент - газовая смесь F_2 —He - содержит 2% (об.) F_2 . Процесс проводят при температурах от 353 до 288 К в жидком HF, насыщенном BF_3 . В качестве инициатора используют также кислород.

При фторировании молекулярным фтором высокомолекулярных соединений оптимальное соотношение кислорода и фтора равно 1:5.

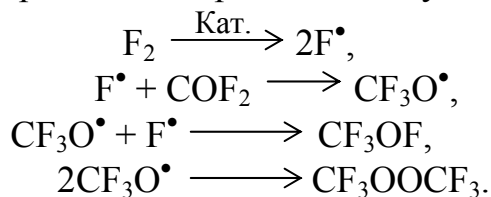
Фторирование углеводородов в газовой фазе проводят в струйном реакторе. Углеводород и азот, подаваемые под небольшим давлением, образуют турбулентную струю в неразбавленном фторе.

Гипохлориты

Простые и доступные методы синтеза гипохлоритов позволяют широко применять их при гомолитическом фторировании. Гипохлориты получают фторированием перфторацилфторидов в присутствии Na, K, Pb, Mg, Ca и др.:

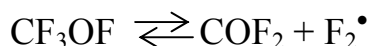


Реакция протекает по радикальному механизму:



Простейшие гипохлориты CF_3OF и $CF_2(OH)_2$ получают фторированием CO. Трифторметилгипохлорит с выходом 80% образуется при облучении COF_2

и F_2 УФ-светом. Разложение трифторметилгипофторита начинается при температуре ~ 473 К и с заметной скоростью протекает при температуре выше 523 К:

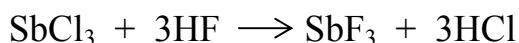


Углеводороды и их хлорпроизводные фторируются гипофторитами ROF (R—фтор или перфторалкил-группы C_1-C_5) и SF_5OF при УФ- или ионизирующем облучении (β - или γ -лучи) при температуре от 193 до 283 К в инертных растворителях (например, CCl_4). В этих условиях атом водорода в хлороформе легко замещается на фтор.

Монофторирование алкильных заместителей в ароматических углеводородах идет также при УФ-облучении. Селективность действия гипофторитов используется для монофторирования циклических систем и аминокислот, причем процесс идет в растворе фтористого водорода.

Фторид водорода

Реакция замещения в органических соединениях хлора на фтор действием трифторида сурьмы SbF_3 была открыта бельгийским химиком Ф. Свартсом в конце XIX века. Важное промышленное значение эта реакция приобрела для получения фтор- и фторхлоруглеводородов путем фторирования безводным фторидом водорода. Для замещения атомов галогена в углеводородах могут использоваться фториды серебра, ртути и сурьмы, однако наибольшее распространение получил фторид сурьмы. Он способен замещать атом хлора в соединениях, имеющих не менее двух атомов хлора при одном углеродном атоме. Активность трифторида сурьмы повышается при добавлении пентахлорида или пентафторида сурьмы. Образующиеся в процессе фторирования хлориды сурьмы можно перевести во фториды с помощью фторида водорода:

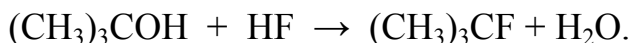


Процесс фторирования фторидом водорода осуществляют как в жидкой, так и в газовой фазах. Жидкофазное фторирование проводят при 323-373 К и давлении от атмосферного до 3,0 МПа. В газовой фазе фторирование проводят при атмосферном давлении и температуре 473-723 К.

Синтез монофторалканов осуществляют разнообразными методами. Простейший из них - присоединение фтористого водорода к олефинам (добавление олефина к избытку HF). Из этилена и HF получают монофторэтан с выходом 81%. Пропилен реагирует с HF на активированном угле с почти количественным выходом. Реакцию проводят в газовой фазе при 325 К, время пребывания реагентов в реакционной зоне ~ 36 с. Реакция идет по правилу Марковникова:



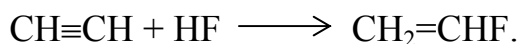
Прямое замещение НО-группы на фтор осуществляется при действии HF на третичные, аллиловые и бензиловые спирты. Так, *трет*-бутиловый спирт реагирует с 60%-ной фтороводородной кислотой при 335 К с образованием *трет*-бутилфторида (выход 60%):



5.2.5. Получение винилфторида

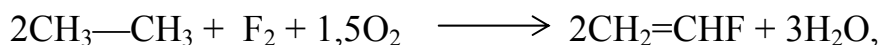
Винилфторид (фторэтилен) $\text{CH}_2=\text{CHF}$ – простейший фторолефин-представляет собой бесцветный газ с т. кип. 200,7 К, т. пл. 112,5 К и относительной плотностью при 200,7 К, равной 0,853. Винилфторид в воде практически не растворим, плохо растворяется в спирте и ацетоне.

В промышленности винилфторид получают газофазным присоединением фторида водорода к ацетилену в присутствии соединений ртути как катализатора в трех последовательно расположенных реакторах.

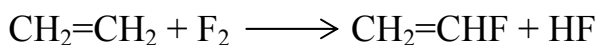


Соли ртути наносят на активированный уголь и сушат до содержания остаточной влаги менее 0,01% при 373 К и давлении 19,6-29,4 Па. Побочным продуктом реакции является этилиденфторид, который при 673 К может быть дегидрофторирован до винилфторида.

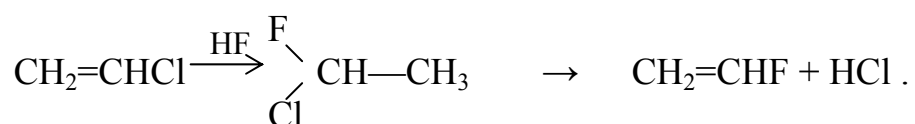
Винилфторид можно получать непосредственно из этана окислительным фторированием:



а также фторированием этилена:



или винилхлорида:



Фторирование винилхлорида фторидом водорода приводит к образованию 1,1-фторхлор- и 1,1-дифторэтана, пиролизом которых при 673-1073 К получают винилфторид с выходом 85%.

5.2.6. Получение винилиденфторида

Винилиденфторид (1,1-дифторэтилен) $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ представляет собой бесцветный газ с т. кип. 187,3 К, т. пл. 129 К, плотностью 0,580 при 298 К.

В промышленности винилиденфторид получают дегидрохлорированием 1,1-дифтор-1-хлорэтана при 873-973 К, который образуется при фотохимическом хлорировании 1,1-дифторэтана при 293-343 К и мольном соотношении 1,1-дифторэтан : хлор, равном 1,1:1,2, в течение 20-90 с. Дегидрохлорирование проводят в присутствии теплопроводящего материала (например, опилок никеля) при давлении не выше 108 кПа:



Пиролиз 1,1-дифтор-1-хлорэтана рекомендуется проводить в присутствии 20-60% (мол.) воды при атмосферном или пониженном давлении и пребывании смеси в реакторе 1-15 с. Степень конверсии 1,1-дифтор-1-хлорэтана - ~ 48%, выход винилиденфторида на прореагировавший исходный продукт - более 98%.

1,1-Дифторэтан можно получать гидрофторированием ацетиленом и не выделять его в чистом виде:



Сырой продукт содержит не менее 3% C_2H_2 и 8% $\text{CH}_2=\text{CHF}$. Катализатор получают пропиткой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором соли Вi с добавкой Mn. Катализатор содержит 0,1-20% Вi, 35-66% F, 24-42% Al, 0,1-10% Mn.

5.2.7. Получение перфторпроизводных углеводородов

Синтез тетрафторэтилена

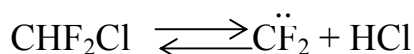
Тетрафторэтилен (перфторэтилен) $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ - газ без цвета и запаха с т. кип. 196,7 К, т. пл. 130,4 К, плотностью 1,519 при 196,7 К.

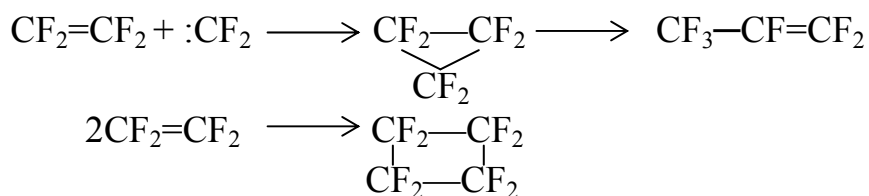
Перфторэтилен является важнейшим фторомономером. На его основе синтезируют политетрафторэтилен, который по объему производства превосходит все остальные фторполимеры.

Перфторэтилен может быть получен пиролизом дифторхлорметана при 923-973 К:



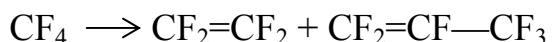
Пиролиз дифторхлорметана происходит согласно механизму:





Выход перфторэтилена возрастает с понижением давления, например путем разбавления инертным газом. Так, при давлении 49 кПа конверсия дихлорфторметана составляет 50%, а выход перфторэтилена - 90%. С увеличением степени конверсии возрастает доля высококипящих примесей в сырье. При разбавлении дифторхлорметана водяным паром в интервале соотношений (3:1)-(1:2), температуре пиролиза 1023-1173 К, времени пребывания реагентов 0,1-0,4с степень конверсии дифторхлорметана составляет 65-70%, а выход перфторэтилена - 90-94%.

Перфторэтилен и перфторпропилен могут быть получены совместно при пиролизе фтороформа:

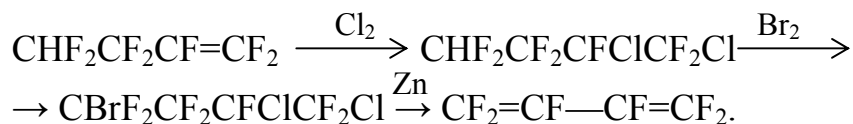


Фтороформ образуется как побочный продукт при производстве дифторхлорметана. Пиролиз фтороформа проводят в реакторе, изготовленном из никеля, при 1173-1473 К. Конверсия фтороформа при температуре пиролиза 1373 К, давлении 980 Па и времени контакта 0,03 с составляет 52,1%, выход целевых продуктов достигает 72,1%.

Продукты пиролиза разделяют экстрактивной дистилляцией с применением в качестве экстрагента перфторпропилена - одного из продуктов реакции. Перфторэтилен выделяют экстракцией растворителями с т. кип. 323-403 К.

Синтез гексафторбутадиена

Гексафторбутадиен (перфторбутадиен) $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$ получают по схеме:

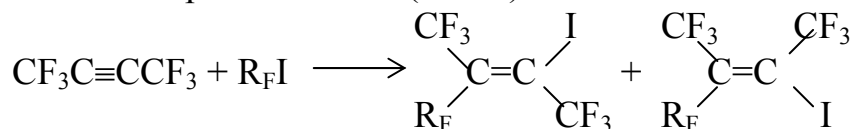


Выход мономера составляет 72%.

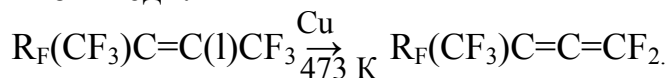
Синтез перфторалленов

Перфтораллены получают из диперфторметилацетилена и перфторалкилидидов в две стадии.

На первой стадии происходит гомолитическое присоединение перфторалкилиодида по тройной связи (513 К):



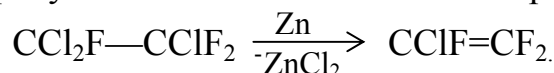
На второй стадии перфториодэтилены подвергают пиролизу над свежесозаженным порошком меди:



5.2.8. Получение других фторпроизводных углеводородов

Синтез трифторхлорэтилена

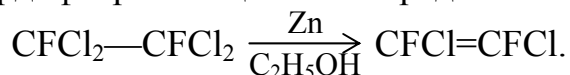
Трифторхлорэтилен (перфторвинилхлорид) $\text{CClF}=\text{CF}_2$ - газ с т. кип. 246,2 К, т. пл. 115,8 К, n_{D}^{20} 1,3960, d_4^{20} 0,934. Его получают жидкофазным дехлорированием $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$ в среде метилового спирта при 323-423 К, 2 МПа, времени контакта 3-4 с в присутствии в качестве катализатора цинка:



Газофазное дехлорирование проводят в среде водорода при 763-823 К и давлении 0,1 МПа в реакторе с медной сеткой.

Синтез симм-дихлордифторэтилена

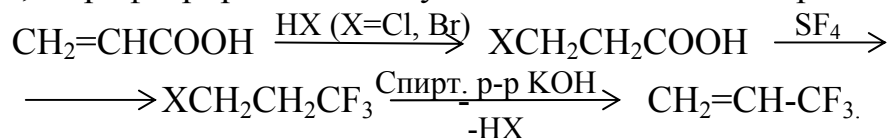
симм-Дихлордифторэтилен с выходом 90-95% получают дегалогенированием тетрахлордифторэтана цинком в среде этилового спирта:



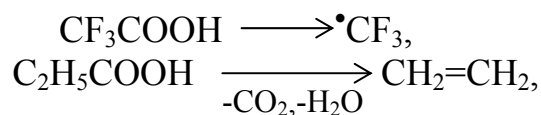
Синтез 3,3,3-трифторпропилена

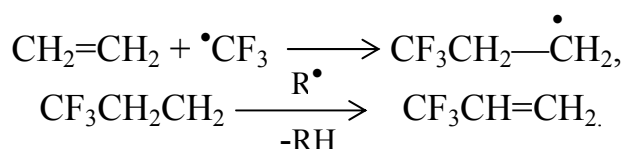
3,3,3-Трифторпропилен $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ - газ с т. кип. 498 К и d_4^{20} 0,996 при 298 К.

3,3,3-Трифторпропилен получают в основном из акриловой кислоты:



Представляет интерес также синтез этого соединения при совместном электролизе пропионовой и трифторуксусной кислот:





5.2.9. Получение хладонов (фреонов)

Хладоны (фреоны) - хлорфторпроизводные алифатических углеводородов - широко используют в качестве хладагентов холодильных установок. Фреоны обладают большими преимуществами по сравнению с другими хладагентами, например аммиаком. Они отличаются низкой токсичностью, не воспламеняются и не образуют взрывчатых смесей с воздухом, не оказывают коррозионного воздействия на металлы. Важной областью применения фреонов является аэрозольное распыление веществ. Некоторые фреоны являются промежуточными продуктами в производстве фторолефинов.

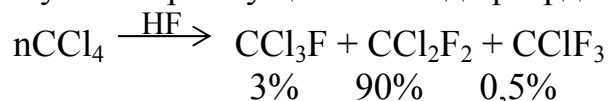
Для фреонов введены сокращенные обозначения соответствующие их химической формуле. Первая цифра справа обозначает число атомов фтора в молекуле фреона; вторая цифра (средняя) - на единицу больше числа атомов водорода; третья цифра - на единицу меньше числа атомов углерода. В цифровом обозначении фреонов - хлорфторпроизводных метана - третьей цифрой является ноль, который опускается. В табл. 5.2 приведены физические свойства наиболее важных фреонов.

Таблица 5.2.

Физические свойства фреонов

Условное обозначение	Формула	Т. затв., К	Т. кип., К	Т.кр., К	Р _{кр} , МПа
Ф-11	CCl ₃ F	162	296,8	471	4,32
Ф-12	CCl ₂ F ₂	115	243,2	385	4,01
Ф-13	CClF ₃	92	191,5	301,8	3,81
Ф-14	CF ₄	89	145,1	-	-
Ф-21	CHCl ₂ F	138	281,9	451,5	5,10
Ф-22	CHClF ₂	113	232,2	369	4,87
Ф-23	CHF ₃	110	198,8	-	-
Ф-112	CCl ₂ F-CCl ₂ F	299	365,8	551	3,40
Ф-113	CClF ₂ -CCl ₂ F	238	320,6	487	3,37
Ф-114	CClF ₂ -CClF ₂	179	276,6	418,7	3,21
Ф-124а	CClF ₂ -CHF ₂	156	262,8	399,7	3,67
Ф-142	C ₂ H ₃ ClF ₂	142,2	263,2	-	-
Ф-143	C ₂ H ₃ F ₃	261,7	225,4	-	-

Основным методом синтеза хлорфторуглеводородов является гидрофторирование соответствующих хлорпроизводных. При гидрофторировании тетра-хлорметана получают преимущественно дифтордихлорметан:



Процесс проводят в жидкой фазе в присутствии SbF_3 и SbF_5 при 383 К и 3 МПа.

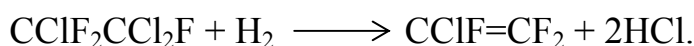
Наряду с жидкофазным фторированием в промышленности осуществляют и газофазный процесс при 523-723 К, атмосферном давлении в присутствии катализатора FeCl_3 на активированном угле. Дифтордихлорметан и дифторхлорметан получают с высокими выходами и селективностью.

Промышленный метод получения дифторхлорметана (Ф-12) и фтортрихлорметана (Ф-11) заключается в хлорировании метана на катализаторе AlF_3 :



Трифтортрихлорэтан (Ф-113) получают действием на перхлорэтилен смеси Cl_2 и HF при 573-773 К в присутствии AlF_3 , CrF_3 или гидрофторированием гексахлорэтана в присутствии SbF_3 .

Из фторхлоралкенов наибольшее значение имеет трифторхлорэтилен, получаемый дегидрохлорированием трифтортрихлорэтана в газовой фазе:



Трифтортрихлорэтан обрабатывают водородом при мольном соотношении фреон : водород, равном 5:1, 763-823 К и 0,1 МПа на медной сетке. В качестве катализаторов могут быть использованы также кобальт, серебро, платина. В качестве побочных продуктов образуются винилиденфторид и трифторэтилен, которые очень плохо отделяются от трифторхлорэтилена.

Жидкофазный процесс дехлорирования фреона-113 осуществляют в присутствии порошка цинка в виде суспензии в метаноле или этаноле при 323-423 К и 0,2 МПа при времени пребывания реагентов в зоне реакции в течении нескольких секунд.

Галогенфторолефины находят широкое применение в синтезе различных фторированных соединений путем замещения галогена. Например, из доступного α -хлорперфторизобутилена кипячением с иодидом натрия в ацетоне получают α -иодперфторизобутилен, а на его основе перфторизобутилмагнийбромид, который используют в синтезе ряда производных перфторизобутилена.

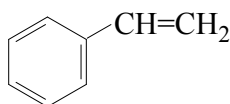
Глава 6

ВИНИЛОВЫЕ МОНОМЕРЫ С АРОМАТИЧЕСКИМИ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

К виниловым мономерам с ароматическими и так называемыми сложными заместителями относятся стирол, α -метилстирол, винилтолуол, винилкетоны, винилпиридины, винилкарбазолы и др.

6.1. СТИРОЛ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

Стирол (винилбензол, фенилэтилен)



является исходным мономером для производства полистирола.

Впервые стирол был выделен в 1831 г. Однако до Второй мировой войны стирол и его полимеры широко не применялись в промышленности. В промышленном масштабе стирол был получен впервые в Германии в 1930 г. Производство стирола началось в США в 1933 г., но синтезированный из него полистирол был низкого качества и высокой стоимости. Стирол использовали только для производства полистирола в виде порошка для литья под давлением. Наличие же больших производственных мощностей по производству мономерного стирола стимулировало расширение исследований по применению полистирола в новых областях, в частности, в производстве товаров массового потребления.

Развитие исследований в области синтеза полимеров и сополимеров стирола привело к созданию большой группы полимерных материалов с самыми разнообразными свойствами.

Из мономеров для производства каучука общего назначения стирол как сомономер по объему производства находится на третьем месте, уступая изопрену и бутадиену. До начала 1960-х годов, когда появились стереорегулярные бутадиеновые и изопреновые каучуки, бутадиен-стирольные каучуки были наиболее массовыми среди всех выпускаемых эластомеров.

В промышленном масштабе выпускаются различные многокомпонентные сополимеры стирола. Наиболее крупнотоннажные из них - акрилонитрил-бутадиен-стирольные (АБС-сополимеры), вырабатываемые в широком ассортименте в зависимости от соотношения исходных мономеров и условий проведения процесса. На их основе получены самые разнообразные ударопрочные конструкционные материалы, с усиливающими наполнителями или в сочетании с другими полимерами. Пластмассы на основе АБС-

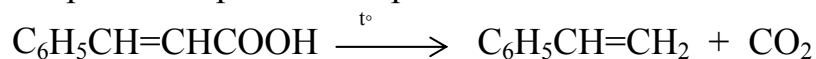
сополимеров получили широкое распространение в различных областях промышленности благодаря высокой химической стойкости, ударопрочности, теплостойкости и другим свойствам. Эти пластмассы легко перерабатываются литьем, экструзией, прессованием.

Разработаны также сополимеры винилхлорид-бутадиен-стирол, акрилат-стирол-диеновый каучук, сополимер стирол-акрилонитрил-метилмета-крилат, сополимер акрилонитрил-стирол-эфир или амид α -цианокоричной кислоты и другие.

6.1.1. Получение стирола

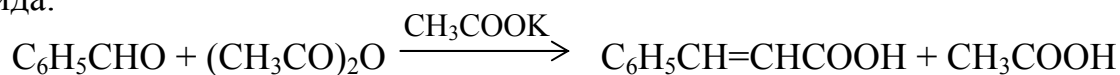
Препаративные методы синтеза стирола

Термическое декарбоксилирование коричной кислоты. Получение стирола путем декарбоксилирования коричной кислоты

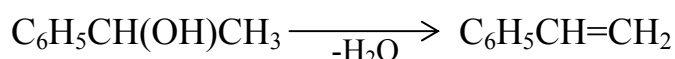


проводится при 393-403 К и атмосферном давлении. Выход стирола составляет ~ 40%.

Коричная кислота может быть получена из бензальдегида и уксусного ангидрида:



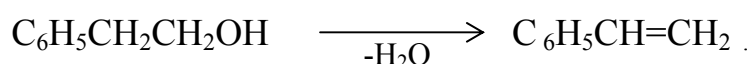
Дегидратация α - или β -фенилэтилового спирта. α -Фенилэтиловый спирт является более доступным соединением, чем коричная кислота, поэтому именно его, как правило, используют для получения стирола:



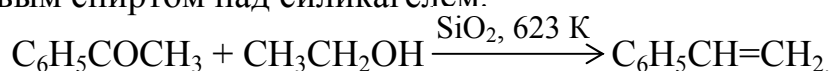
Реакция может быть реализована как в газовой, так и в жидкой фазе. Жидкофазная дегидратация α -фенилэтилового спирта осуществляется в присутствии фосфорной кислоты или бисульфита калия. Дегидратация в паровой фазе проводится над катализаторами: оксидами алюминия, тория или вольфрама. При использовании оксида алюминия выход стирола составляет до 90% от теоретического.

β -Фенилэтиловый спирт превращают в стирол дегидратацией в присутствии спиртового раствора едкого кали:

Спирт.р-р КОН

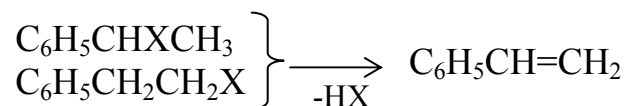


Синтез из ацетофенона. Стирол можно получить по реакции ацетофенона с этиловым спиртом над силикагелем:

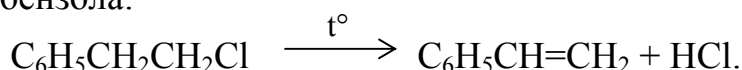


Выход составляет около 30%.

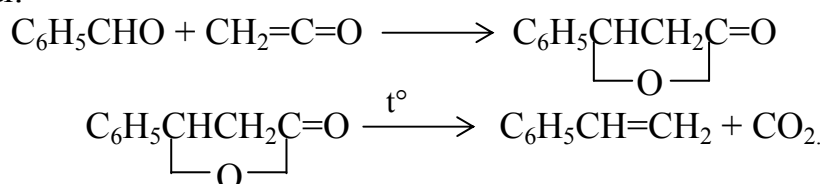
Получение стирола из галогенэтилбензола. Наиболее широко применяемым лабораторным способом получения стирола является отщепление галогенводорода от галогенэтилбензола:



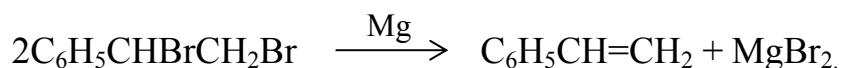
Например, стирол можно синтезировать пиролизическим разложением β -хлорэтилбензола:



Стирол может быть получен также взаимодействием бензальдегида с кетеном в присутствии борной кислоты или хлорида цинка при 273-283 К и последующим декарбоксилированием путем нагревания в присутствии борной кислоты:



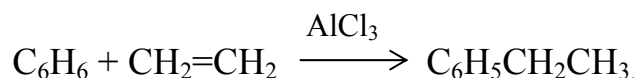
Можно также использовать реакцию отщепления галогена от α -, β -дибромфенилэтана, например с помощью магния:



Промышленные методы синтеза стирола

Промышленное производство стирола в США и Германии в 30-х годах XX столетия заключалось в дегидрировании этилбензола. Этот метод не устарел и до настоящего времени.

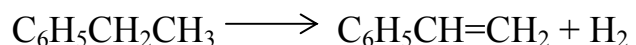
Получение стирола из этилбензола. Этилбензол содержится в C_8 -фракции ароматических углеводородов - продуктов каталитического риформинга, откуда и может быть выделен ректификацией. Однако это дорогой способ. На практике этилбензол получают путем алкилирования бензола этиленом в жидкой фазе в присутствии хлорида алюминия в качестве катализатора по классической экзотермической реакции:



Этой реакции благоприятствуют повышение давления и понижение температуры. Ее проводят в мягких условиях при ~ 358 К и 0,1 МПа. Выход этил-

бензола превышает 90%. В качестве побочных продуктов образуются полиэтилированные бензолы, часть которых возвращают в реактор для увеличения выхода этилбензола.

Реакция дегидрирования этилбензола по своей природе является эндотермической; ее обычно проводят при высоких температурах (~873 К) и низких парциальных давлениях этилбензола, т.е. при условиях, которые термодинамически способствуют образованию стирола:



Из нескольких возможных методов уменьшения парциального давления этилбензола на практике, как правило, применяют разбавление водяным паром. В процессах получения стирола, разработанных в различных странах, используются оксидные катализаторы различного состава. В качестве катализатора в процессе, разработанном в Германии, применяют оксид цинка, активированный калием. В процессе, разработанном в США, используют оксид магния, промотированный щелочью и оксидами железа. Промышленный катализатор фирмы "Шелл" имеет следующий состав: Fe_2O_3 – 75-80%, K_2CO_3 – 15-20%, Cr_2O_3 – 2-3%, SiO_2 – 0,1-0,5%.

Принципиальная технологическая схема получения стирола представлена на рис. 6.1.

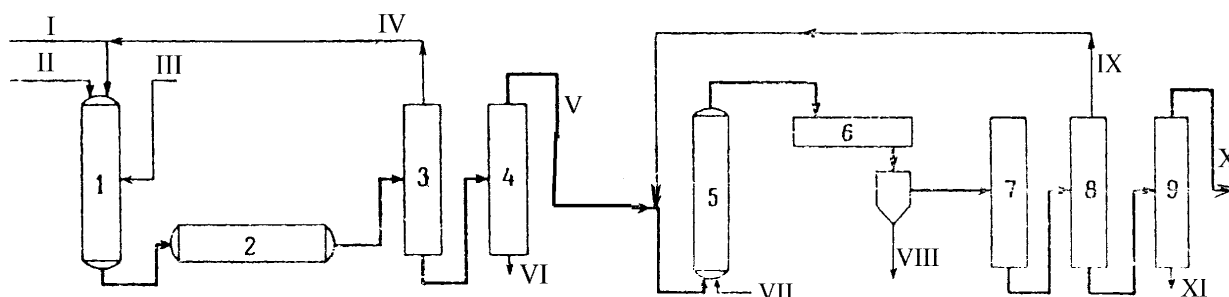


Рис. 6.1. Принципиальная технологическая схема получения стирола

1 - реактор для алкилирования бензола; 2 - нейтрализатор; 3, 4 - ректификационные колонны; 5 - аппарат для дегидрирования этилбензола; 6 - конденсатор; 7-9 - ректификационные колонны.

Потоки: I - бензол; II - этилен; III - AlCl_3 ; IV - непрореагировавший бензол; V - этил-бензол; VI - полиэтилированные бензолы; VII - пар; VIII - вода; IX - смесь бензола и толуола; X - стирол; XI - остаток

Дегидрирование этилбензола проводят в реакторе адиабатического типа. Пар проходит через слой катализатора снизу вверх. Необходимое тепло частично подводится за счет теплообмена между выходящими из реактора и по-

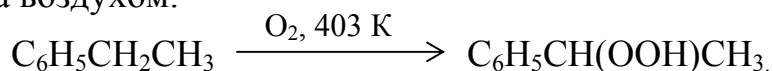
ступающими в него парами, а частично - с помощью перегревателей. Продукты, выходящие из реактора охлаждаются, при этом конденсируются пары воды и органических веществ. Отходящие газы содержат водород, оксид углерода, диоксид углерода (за счет взаимодействия пара с коксом, образовавшимся в результате пиролиза), метан и этан (за счет вторичных реакций пиролиза). После отделения воды жидкие углеводороды направляют в ряд непрерывно действующих перегонных аппаратов.

Типичный состав жидкого конденсата (в % (мас.)) приведен ниже.

Стирол.....	37,0	Бензол	0,6
Этилбензол ..	61,1	Смолы	0,2
Толуол	1,1		

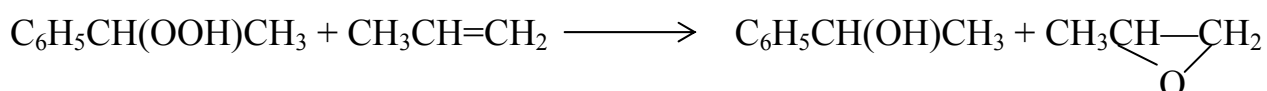
Совместное производство стирола и пропиленоксида. Этот процесс включает три основные стадии.

Первая из них состоит в синтезе гидропероксида этилбензола окислением этилбензола воздухом:



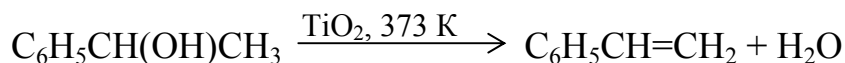
В качестве побочных продуктов на этой стадии образуются ацетофенон и фенилметилкарбинол. Окисление ведут до накопления в реакционной смеси ~ 10% гидропероксида.

Вторая стадия – жидкофазное эпоксидование пропилена в присутствии гомогенного или гетерогенного катализатора с образованием фенилметилкарбинола:



Жидкофазный процесс проводят при 353-403 К и давлении 1,6-6,5 МПа, в качестве катализатора используют нафтенат молибдена. Степень превращения гидропероксида этилбензола достигает 90%.

На третьей стадии осуществляют дегидратацию фенилметилкарбинола в стирол:

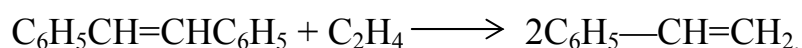


Получение стирола метатезисом этилена со стильбеном. Процесс проводят в две стадии.

На первой стадии получают стильбен окислением толуола в присутствии PbO_2 или V_2O_5 при температуре ~ 873 К:

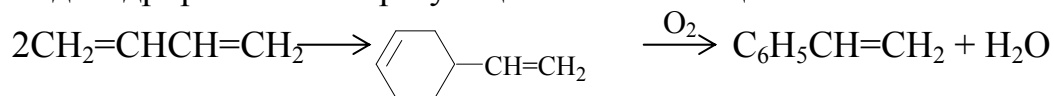


На второй стадии осуществляют собственно метатезис этилена со стильбеном в присутствии WO_3 при температуре 723 К:



Получение стирола каталитической циклодимеризацией бутадиена.

Стирол можно получать каталитической циклодимеризацией бутадиена с последующим дегидрированием образующегося 4-винилциклогексена:



Термическую циклодимеризацию проводят в присутствии ингибиторов полимеризации. При 553 К и времени контакта 1 ч выход целевого продукта достигает 98% в пересчете на исходный бутадиен. Каталитическую циклодимеризацию бутадиена осуществляют в присутствии карбониллов железа.

Однако в настоящее время производство стирола из бутадиена экономически менее выгодно, чем из бензола.

6.1.2. Получение α -метилстирола

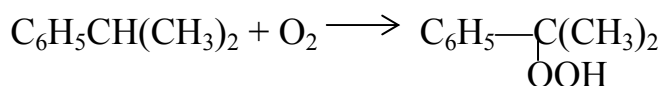
Блоксополимеры типа термоэластопластов на основе диеновых углеводородов и α -метилстирола характеризуется высокой температуростойкостью, совместимостью с другими полимерами, способностью к наполнению маслом и минеральными наполнителями. Улучшение этих свойств в сополимерах происходит за счет замены стирола как исходного мономера α -метилстиролом.

Производство α -метилстирола по объему значительно уступает стиролу.

Основной метод получения α -метилстирола заключается в каталитическом дегидрировании изопропилбензола. Этот процесс во многом аналогичен описанному выше процессу дегидрирования этилбензола. Поскольку условия термодинамического равновесия реакции дегидрирования для изопропилбензола более благоприятны, чем для этилбензола, α -метилстирол синтезируют при температурах на 80-100° ниже, чем температура дегидрирования этилбензола. При степени превращения 60-70% селективность по целевому продукту превышает 90%.

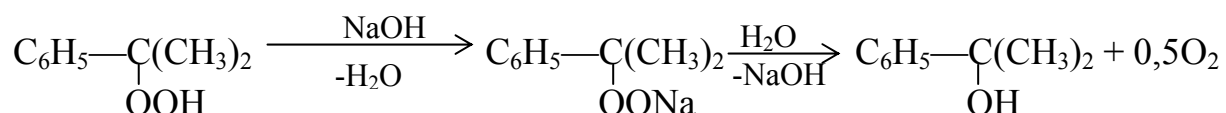
α -Метилстирол может быть получен также из кумола (изопропилбензол) через стадию его окисления.

На первой стадии – происходит окисление кумола в его гидропероксид:

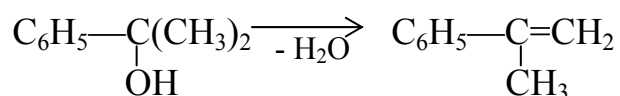


Эта стадия аналогична стадии получения гидропероксида изопропилбензола в процессе синтеза фенола и ацетона.

На второй стадии гидропероксид кумола под влиянием щелочей превращается в диметилфенилкарбинол:



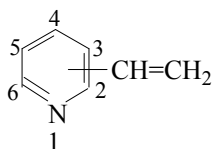
На третьей стадии последний подвергается каталитической дегидратации на оксиде алюминия при 593 К:



Этот метод менее экономичен по сравнению с прямым дегидрированием и поэтому в настоящее время его промышленная эксплуатация прекращена.

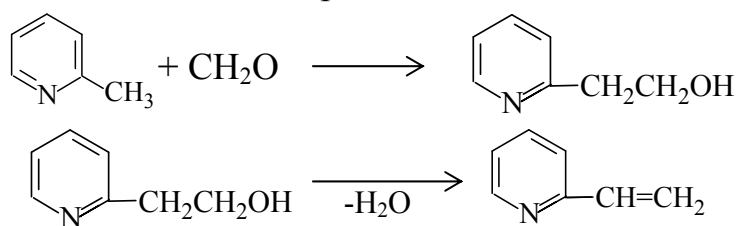
6.2. ВИНИЛПИРИДИНЫ

Винилпиридины



-бесцветные жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях и плохо растворимые в воде. Физические характеристики винилпиридинов приведены в табл. 6.1.

Впервые 2-винилпиридин был синтезирован в 1887 г. при пропускании смеси пиридина с этиленом через раскаленную металлическую трубку. Позднее А. Ладенбургом был получен 2-винилпиридин с высоким выходом путем оксиметилирования 2-пиколина (2-метилпиридин) в 2-пиридилэтанол и дегидратации последнего в 2-винилпиридин:



Синтез винилпиридинов данным методом получил название "способ Ладенбурга".

Впервые винилпиридины были использованы для получения сополимеров в 30-х годах XX столетия. Германская фирма "И.Г. Фарбениндустри" попыталась заменить стирол в сополимере бутадиена со стиролом 2-винилпиридином. В дальнейшем основным направлением исследований по применению винилпиридинов явилось использование их для приготовления сополимеров с другими мономерами. Наибольшее распространение получили двойные сополимеры бутадиена или изопрена с винилпиридином и тройные сополимеры бутадиен-стирол-винилпиридин и бутадиен-акрилонитрил-винилпиридин. В этих сополимерах в качестве винилпиридинов обычно приме-

няют 2-винил-пиридин или 5-винил-2-метилпиридин, содержание которых в полимере колеблется в пределах 5-25%. Вулканизаты на основе таких сополимеров обладают рядом ценных свойств. Например, резины, приготовленные из бутадиен-винилпиридиновых каучуков, содержащих 15-25% 5-винил-2-метилпиридина, превосходят соответствующие вулканизаты из бутадиен-стирольных каучуков по эластичности, сопротивлению истиранию, морозостойкости.

Таблица 6.1

Физические характеристики винилпиридинов

Пиридин	T кип., К/Па	T пл., К	d_4^{20}
2-Винилпиридин	333/167	431,0	0,9757
3- Винилпиридин	341/176	421,0	0,9879
4-Винилпиридин	331/147	448,0	0,9836
5-Винил-2-метилпиридин	348/147	433,0	0,9779
2-Винил-5-этилпиридин	370/176	402,5	0,9449

Винилпиридиновые сополимеры в виде латексов широко применяются в качестве различного рода адгезивов, покрытий, клеев и т.д. Однако наибольшее применение латексы нашли в производстве шин. Пропитка шинного корда винилпиридиновыми латексами увеличивает сцепление корда с резиной, что приводит к повышению прочности шин. За рубежом для этих целей производятся в основном латексы в виде сополимеров бутадиена, стирола и винилпиридинов. В этих латексах используется 2-винилпиридин или 5-винил-2-метилпиридин. В нашей стране разработана технология производства латексов на основе сополимера бутадиена с 10% 5-винил-2-метилпиридина, полученного низкотемпературной сополимеризацией, а также сополимера того же состава, но полученного высокотемпературной полимеризацией, и сополимера бутадиена, стирола и 2-винилпиридина с соотношением мономеров 70:15:15. Для приготовления винилпиридиновых латексов возможно также использование 2-винил-5-этилпиридина.

Мономерный 5-винил-2-метилпиридин применяется в производстве поливинилпиридиновых каучуков.

Винилпиридины используются в текстильной промышленности, производстве ионообменных смол, кинофотоматериалов, физиологически активных препаратов.

6.2.1. Общая характеристика основных способов получения винилпиридинов

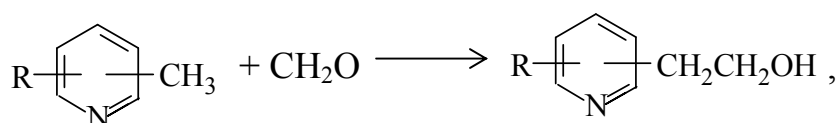
Синтез винилпиридинов осуществляется по двум принципиально различным схемам:

- дегидрирование этилпиридинов в соответствующие винилпиридины;

- оксиметилирование метилпиридинов в пиридилэтанола с последующей дегидратацией их в винилпиридины.

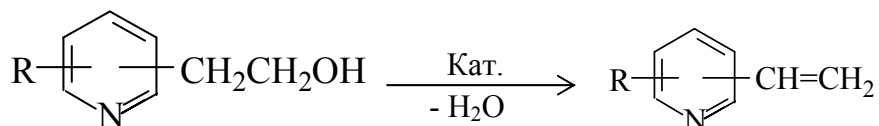
Первый способ одностадийный. По этому способу можно получить в зависимости от строения молекул исходного сырья различные винилпиридины, например метилэтилпиридин, дегидрированием которого получают метилвинилпиридин.

Второй – двухстадийный способ синтеза винилпиридинов по методу Ладенбурга - основан на применении алкилпиридинов, имеющих метильные группы в 2-, 4- или в положении 6 пиридинового цикла. При конденсации таких алкилпиридинов с формальдегидом образуются соответствующие пиридилэтанола:



где R = H, CH₃ или C₂H₅ в положении 3- или 5- пиридинового кольца.

Каталитическая дегидратация этих пиридилэтанола позволяет получать соответствующие винилпиридины:



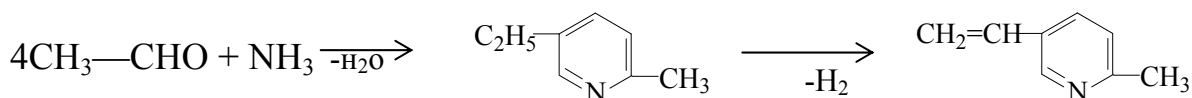
По данной схеме в промышленности освоен синтез 2- и 4-винилпиридинов и винилэтилпиридинов соответственно из 2- и 4-пиколинов и метилэтилпиридинов.

6.2.2. Промышленные методы получения винилпиридинов

Синтез 5-винил-2-метилпиридина

Этот способ получения 5-винил-2-метилпиридина включает стадию получения исходного алкилпиридина – метилэтилпиридина. Сырьем для его получения являются ацетальдегид и аммиак, причем первый применяется в виде его тримера – паральдегида.

При нагревании паральдегида с избытком NH₃ в жидкой фазе при 473-523 К и давлении 5,0-10,0 МПа в присутствии ацетата или фторида аммония или уксусной кислоты образуется 2-метил-5-этилпиридин. Далее метилэтилпиридин подвергается дегидрированию:



В качестве побочных продуктов образуются 2- и 4-пиколины и ряд высококипящих пиридиновых оснований. Выделение метилэтилпиридина из реакционной смеси осуществляется ректификацией.

Дегидрирование 2-метил-5-этилпиридина. Дегидрирование метилэтилпиридина в метилвинилпиридин является обратимой эндотермической реакцией. Проведение реакции под вакуумом или в среде инертного растворителя смещает равновесие в сторону образования целевого продукта. Процесс проводят при 848-923 К в инертном носителе, в качестве которого чаще всего используют пары воды. Катализаторами реакции служат смешанные оксиды металлов, главными компонентами которых являются Fe_2O_3 , ZnO , Mg_2O_3 , Al_2O_3 . В качестве промоторов применяют Cr_2O_3 , K_2CO_3 , KF , CaO . В этих условиях степень конверсии метилэтилпиридина составляет 35-70%, а выход метилвинилпиридина на прореагировавший алкилпиридин - 40-85%.

Поскольку селективность реакции сильно понижается с повышением конверсии метилэтилпиридина, то процесс дегидрирования желательнее вести с глубиной превращения не выше 50%; тогда достигается сравнительно стабильный выход метилвинилпиридина – в интервале 70-80%. Ниже приведена зависимость селективности процесса дегидрирования метилэтилпиридина от температуры реакции.

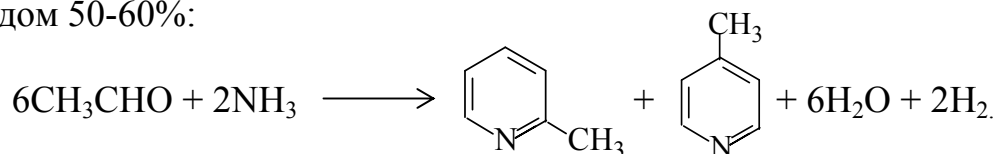
Т, К	Степень конверсии	Выход
	2-метил-5-этилпиридина, %	5 винил-2 метилпиридина, %
863	29	80
883	38	76
903	49	73

Этот процесс отличается от процесса дегидрирования этилбензола при получении стирола тем, что гетероциклический метилэтилпиридин в условиях реакции является менее стабильным, чем аналогичное ароматическое соединение. Помимо деструкции пиридинового цикла и дегидрирования боковых цепей одновременно протекают реакции деалкилирования и алкилирования. В катализате обнаруживаются пиридин, 2- и 3-пиколины, 2,5-лутидин, 3-этилпиридин, 3-винилпиридин, 2,5-дивинилпиридин и другие. Наличие в катализате даже небольших количеств дивинилпиридина приводит к большим осложнениям в процессе выделения метилвинилпиридина ректификацией, так как эта примесь способствует образованию нерастворимого губчатого полимера в ректификационных колоннах.

Синтез 2- и 4-винилпиридинов и 2-винил-5-этилпиридина

Исходными продуктами для получения этих мономеров по методу Ладенбурга являются соответственно 2- и 4-пиколины и метилэтилпиридин. Пи-

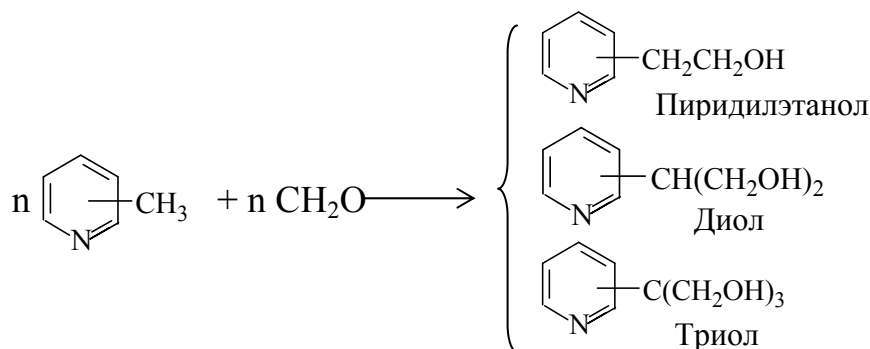
колины, так же, как и метилэтилпиридины получают конденсацией ацетальдегида с аммиаком. Реакцию проводят в газовой фазе над оксидными катализаторами, чаще всего над алюмосиликатом, при 648-723 К. В результате реакции образуются примерно в равном соотношении 2- и 4-пиколины с суммарным выходом 50-60%:



Побочными продуктами синтеза являются в основном 4-метил-3-этилпиридин, 4-метил-3-этилпиридин и другие высококипящие пиридиновые основания. Целевые продукты из реакционной смеси выделяют ректификацией.

Синтез винилпиридинов состоит из двух стадий: оксиметилирования метилпиридинов и дегидратации пиридилэтанолов.

Гидроксиметилирование метилпиридинов. Реакция формальдегида с метилпиридинами протекает крайне неселективно: наряду с пиридилэтанолом (монозамещенные производные пиколина) образуются ди- и три-замещенные пиколины:



Такой характер протекания реакции объясняется высокой подвижностью атомов водорода метильной группы пиколинов, приводящей к полному замещению их гидроксиметильными группами. Общим приемом повышения селективности этой реакции является проведения синтеза при низкой (по сравнению с концентрацией пиколина) концентрации формальдегида, т.е. при большом избытке пиколина.

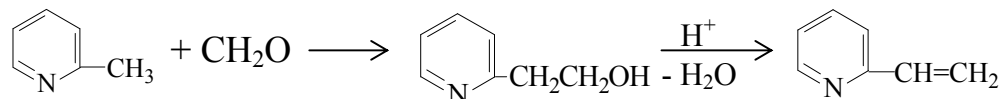
Реакцию оксиметилирования алкилпиридинов проводят, как правило, в жидкой фазе в интервале температур 413-593 К под давлением инертного газа 2,0-17,0 МПа. В качестве формирующего агента обычно используют формалин или параформ.

Дегидратация пиридилэтанолов. Дегидратации можно подвергать продукты реакции оксиметилирования, из которых предварительно выделен исходный алкилпиридин. Наиболее перспективным является вариант, при котором на дегидратацию можно подавать продукты реакции оксиметилирования без какой-либо предварительной обработки. Разработаны следующие способы дегидратации:

- дегидратация чистых пиридилэтанолов в присутствии щелочных катализаторов с селективностью 97-99%.

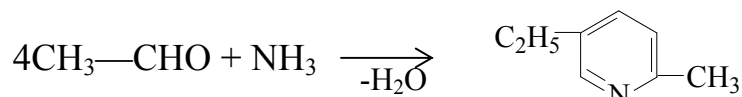
- дегидратация пиридилэтанолов в газовой фазе над твердыми катализаторами при температуре ~ 673 К над оксидом алюминия.

Получение 2-винилпиридина. 2 Винилпиридин получают альдольной конденсацией 2-алкилпиридина с формальдегидом с последующей дегидратацией образовавшегося спирта:

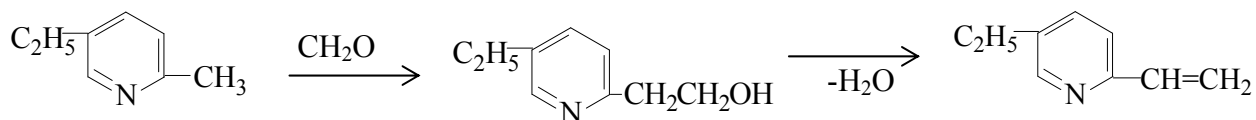


Получение 2-винил-5-этилпиридина. Процесс получения 2-винил-5-этилпиридина осуществляют в две стадии.

На первой стадии нагреванием паральдегида с избытком аммиака в жидкой фазе при 473-523 К и давлении 5,0 МПа в присутствии в качестве катализатора уксусной кислоты получают 2-метил-5-этилпиридин:



На второй стадии проводят конденсацию образовавшегося полупродукта с формальдегидом и получают 2-винил-5-этилпиридин:



6.3 N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН

Поливинилпирролидон обладает целым комплексом интересных, а в некоторых отношениях уникальных, свойств, что позволяет использовать его в самых разнообразных областях. Однако основной областью его применения является медицина.

В зависимости от величины молекулярной массы поливинилпирролидон используют:

- для выведения токсических веществ из организма (полимер с низкой молекулярной массой - ~ 10 000-15 000);

- в качестве основы плазмозаменяющих растворов (полимер со средней молекулярной массой – 25 000–40 000) при переливании крови;

- для пролонгирования действия лекарств (полимер с высокой молекулярной массой – ~ 60 000);

- в качестве энтеросорбента (в шитой форме).

Винилпирролидон и его сополимеры широко применяют в текстильной промышленности, в производстве бумаги и фотоматериалов, в пищевой промышленности, сельском хозяйстве, строительной технике.

Впервые N-винилпирролидон синтезировали прямым винилированием α -пирролидона ацетиленом. Позже были разработаны другие методы синтеза, основанные на реакциях отщепления (дегидрогалогенирование, дегидратация и т.д.) и замещения (перевинилирование). Наибольший интерес представляет метод винилирования ацетиленом, так как он используется и в лабораторной практике, и в промышленности. Методы синтеза путем перевинилирования имеют лишь лабораторное значение.

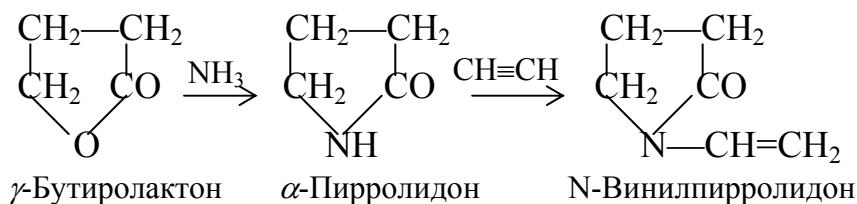
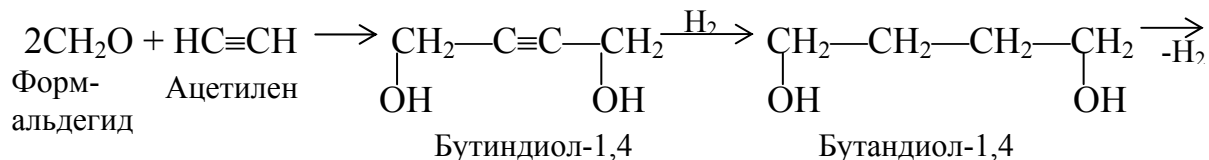
6.3.1. Прямое винилирование α -пирролидона ацетиленом

Прямое винилирование α -пирролидона ацетиленом осуществляют при 373-573 К и давлении 1,5-4 МПа. В этих условиях ацетилен способен разлагаться со взрывом:



При атмосферном давлении разложение происходит лишь при взрыве детонатора. В условиях реакции винилирования при высоком давлении энергия, необходимая для инициирования распада ацетилена, очень мала, что делает процесс взрывоопасным. В связи с этим для проведения реакции винилирования разработаны специальные технологии и аппаратура. Одним из путей снижения взрывоопасности производства является разбавление ацетилена инертными газами, например азотом или парами реагирующих веществ. За рубежом процесс проводят, как правило, с применением ацетилено-азотных смесей. В России используется оригинальный метод винилирования, разработанный А.Е. Фаворским и М.Ф. Шостаковским, в котором разбавление ацетилена осуществляется парами винилируемого агента или образующегося винилового производного.

Процесс винилирования пирролидона практически состоит из пяти стадий:

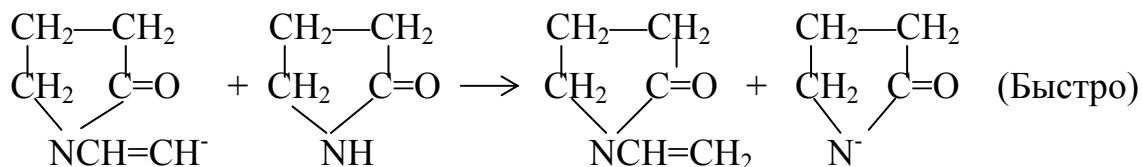
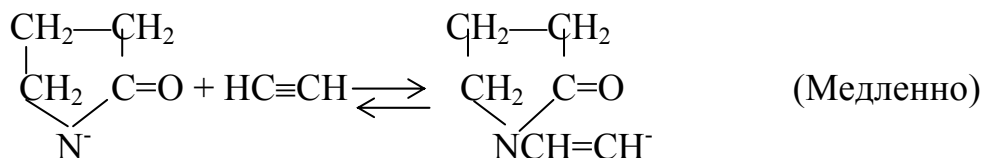
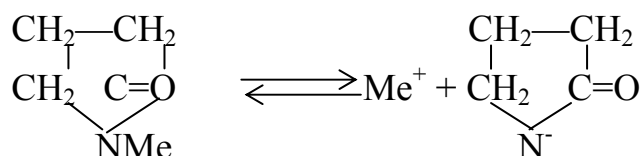


Бутиндиол-1,4 синтезируют, пропуская ацетилен и 30%-ный водный раствор формальдегида через колонну, содержащую ацетиленид меди, при 373 К и 0,5-

0,7 МПа. Полученный 35%-ный водный раствор бутиндиола-1,4 гидрируют под давлением 20 МПа на никелевом катализаторе. Образующийся бутандиол-1,4 дегидрируют с почти количественным выходом до γ -бутиролактона при 523 К в присутствии медного катализатора. γ -Бутиролактон нагревают с безводным аммиаком в автоклаве при 443-453 К и повышенном давлении. Винилирование α -пирролидона проводят ацетиленом, разбавленным азотом, при температуре 373-378 К и давлении 1,5 МПа в присутствии катализаторов основного характера.

В качестве катализаторов используют оксиды и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, алкоголяты, соли лактамов, имидов, амидов. В присутствии даже небольших количеств воды процесс не идет. Для винилирования α -пирролидона используют в качестве растворителя тетрагидрофуран, N-метилпирролидон, метилаль, диметоксиэтан, диоксан, диметиловый эфир тетраэтиленгликоля.

В присутствии щелочного катализатора реализуется следующий ионный механизм реакции:



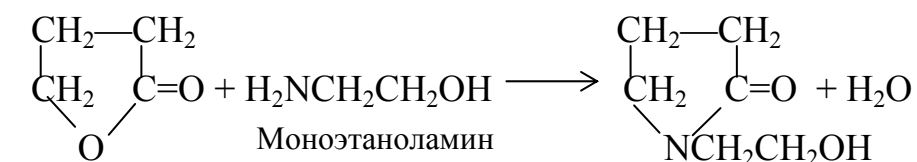
Реакция протекает через промежуточное образование неперделённого металлорганического соединения. При последующем взаимодействии его с молекулой исходного реагента образуется винильное производное.

6.3.2 Косвенное винилирование α -пирролидона

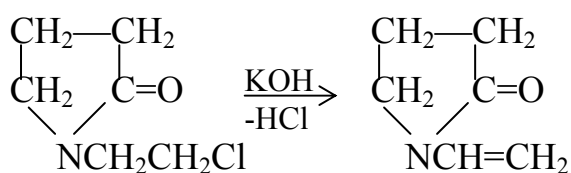
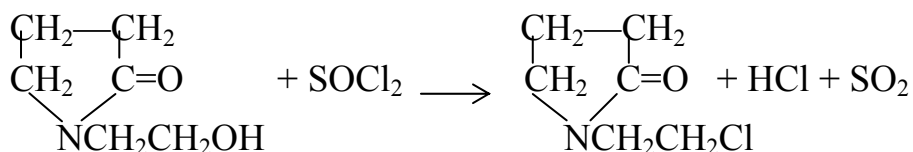
Проблемы технологии прямого винилирования, связанные с применением ацетилена при повышенном давлении, побудили к поиску альтернативных путей получения α -пирролидона. В настоящее время разработаны способы косвенного винилирования α -пирролидона, т.е. введения винильной группы в результате ряда химических превращений без применения ацетилена.

В промышленности N-винилпирролидон получают дегидрогалогенированием N-(β -хлорэтил)пирролидона, пиролизом простых и сложных эфиров N-(β -гидроксиэтил)пирролидона, а также дегидратацией N-(β -гидроксиэтил)пирролидона.

Дегидрогалогенирование N-(β -хлорэтил)пирролидона. Получение N-винилпирролидона этим методом можно представить следующей общей схемой:



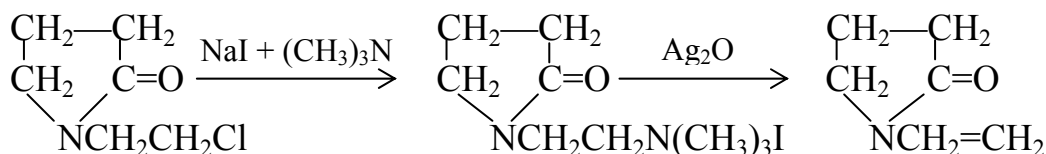
γ -Бутиролактон



Смесь γ -бутиролактона и моноэтаноламина при 453-463 К превращается в N-(β -гидроксиэтил)пирролидон с выходом 90%. Последний реагирует с тионилхлоридом при температуре, не превышающей 308 К, и из смеси выделяют N-(β -хлорэтилпирролидон). Его выход составляет 76%.

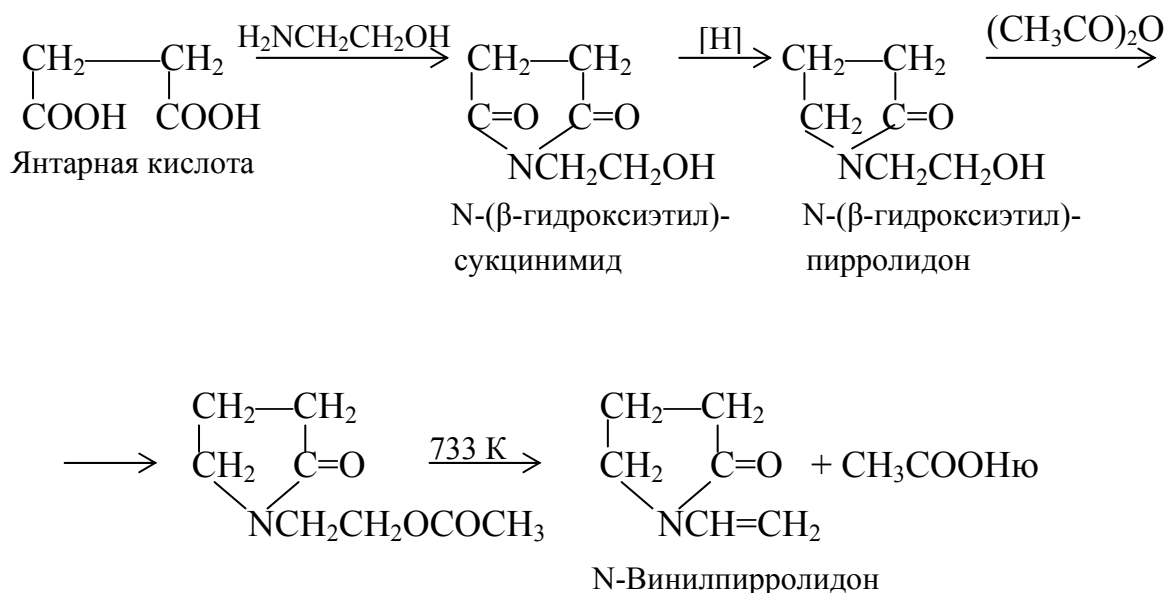
Отщепление хлорида водорода от N-(β -хлорэтил)пирролидона протекает чрезвычайно легко при действии спиртовых растворов щелочей при 293-308 К.

Переход от N-(β -хлорэтил)пирролидона к N-винилпирролидону можно осуществить также методом олефинового расщепления через N-(β -пирролидонил)этилтриметиламмонийиодат:



Образующуюся четвертичную соль обрабатывают оксидом серебра в растворе метилового спирта. Ее выход составляет 55%. Из смеси выделяют N-винилпирролидон с выходом 81%.

Пиролиз простых и сложных эфиров. N-Винилпирролидон получают также пиролизом ацетата N-(β-гидрокси-этил)пирролидона. Процесс можно описать следующей общей схемой:

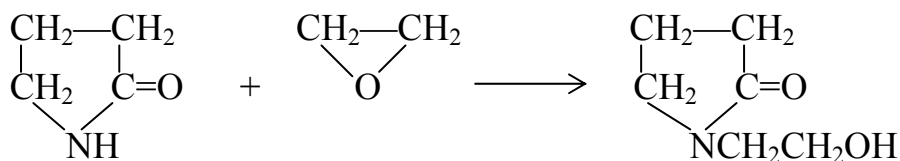


Взаимодействие янтарной кислоты и моноэтаноламина осуществляют при 423 К, выход N-(β-гидроксиэтил)сукцинимида составляет 90-92%. Последний восстанавливают в 50%-ном растворе серной кислоты на свинцовых анодах при 274-278 К. N-(β-гидроксиэтил)пирролидон образуется с выходом выше 55%. Его ацетируют уксусным ангидридом. Выход ацетильного производного составляет ~ 90%. Пиролизом ацетата при 733 К получают N-винилпирролидон с выходом 50%.

Дегидратация N-(β-гидроксиэтил)пирролидона. При получении N-винилпирролидона по этому методу N-(β-оксиэтил)пирролидон пропускают в парообразном состоянии при 573-673 К и пониженном давлении над активированным оксидом алюминия (93% Al₂O₃, 2% Fe₂O₃, 5% KOH). Целевой продукт получают с выходом 80%.

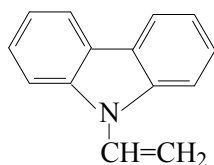
В большинстве методов синтеза N-винилпирролидона основным промежуточным продуктом является N-(β-гидроксиэтил)пирролидон. Помимо приве-

денных выше способов его можно получить также из α -пирролидона и этиленоксида:



6.4. N-ВИНИЛКАРБАЗОЛ

N-Винилкарбазол



применяется для получения поливинилкарбазола. Поли-N-винилкарбазол [поли-(N-карбазолил)этилен] - аморфный прозрачный, бесцветный, хрупкий полимер, растворяется в ароматических углеводородах, сложных эфирах, кетонах, тетрагидрофуране; он гидрофобен, устойчив к кипящей воде, разбавленным щелочам и кислотам.

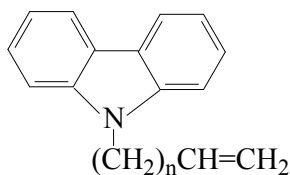
Впервые поли-N-винилкарбазол был получили Ж. Клемо и У. Перкин-младшим в 1924 г. Промышленное производство поли-N-винилкарбазола стало возможным после разработки В. Реппе в 1937 г. метода синтеза мономера.

Полимеры на основе винилкарбазола известны довольно давно. Так, поли-N-винилкарбазол применялся во время Второй мировой войны в Германии и США под торговыми марками "лувикан" и "полектрон" как отличный диэлектрик, превосходящий полистирол.

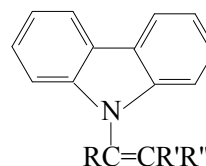
Поливинилкарбазол обладает высокими механическими и диэлектрическими показателями и значительной теплостойкостью. Его применяют как теплостойкий диэлектрик - заменитель слюды или асбеста - и изолятор в телевизионных и радиоустановках.

Большое значение имело открытие Хеглем в середине 50-х гг. XX столетия фоточувствительных свойств поли-N-винилкарбазола. Это открытие позволило создать разнообразные системы записи визуальной информации на основе органических материалов и показало возможность применения полимеров и сополимеров на основе карбазола как фоточувствительных материалов. Поли-N-винилкарбазол до сих пор остается непревзойденным материалом по комплексу своих эксплуатационных характеристик и используется в различных системах записи информации: электрофотографии, термопластической записи, голографии и др.

Из карбазолилсодержащих мономеров наиболее распространенными мономерами являются N-винилкарбазол и его разнообразные производные:



N-Аллилкарбазол и
его гомологи

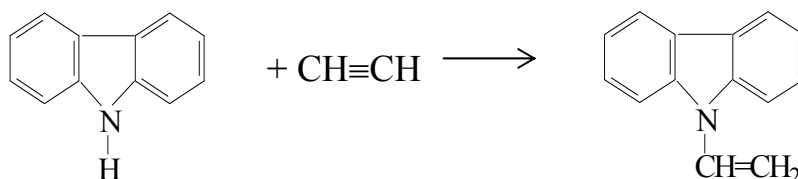


N-Алкенилкарбазолы

Сравнительно недавно стали доступными гомологи N-винилкарбазола с заместителями при двойной связи. Такие производные карбазола по некоторым свойствам существенно отличаются от N-винилкарбазола. Еще более резкие различия в химическом поведении присущи аллильным производным, у которых двойная связь отделена от атома азота одной или несколькими метиленовыми группами. Находят применение также карбазолилсодержащие виниловые эфиры.

6.4.1. Получение N-винилкарбазола по реакции винилирования ацетиленом

Впервые прямое винилирование карбазола ацетиленом для получения N-винилкарбазола осуществил в Германии перед Второй мировой войной В. Реппе:



Реакцию проводят под давлением 1,0-2,5 МПа в интервале температур 393-553 К в присутствии в качестве катализатора гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов часто с промотирующими добавками (оксид цинка). В качестве растворителей используют циклогексан, уайт-спирит, N-метил-2-пирролидон и другие.

Метод прямого винилирования карбазолов ацетиленом является достаточно технологичным и экономичным для синтеза N-винилкарбазола и его некоторых производных замещенных в цикле.

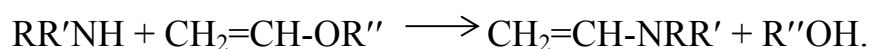
Значительные успехи в винилировании карбазола ацетиленом достигнуты при использовании суперосновных сред – сильного основания в диметилсульфоксиде или ином апротонном диполярном растворителе: диметилформамиде, сульфолане, гексаметилтриамидофосфате и т.п. Это объясняется тем, что в результате специфической сольватации катионов происходит резкое повышение концентрации свободных анионов карбазола, осуществляющих нуклеофильную атаку ацетилена.

Разработан также эффективный метод синтеза N-винилкарбазола винилированием карбазола ацетиленом при атмосферном давлении под действием гидроксидов щелочных металлов в диметилсульфоксиде в интервале температур 363-433 К с количественным выходом N-винилкарбазола чистотой 99%.

Для прямого винилирования карбазола помимо ацетилена можно использовать винилхлорид и этилен, однако оба реагента проявляют существенно меньшую, чем ацетилен, активность. Этилен винилирует карбазол в присутствии в качестве катализаторов металлов восьмой группы Периодической системы с выходом, не превышающим 40%. Эти методы не получили значительного распространения.

6.4.2. Получение N-винилкарбазола по реакции винилового обмена

Реакция винилового обмена, или *транс*-винилирование аминов простыми и сложными виниловыми эфирами, является перспективным методом синтеза гетероциклических N-виниламинов:

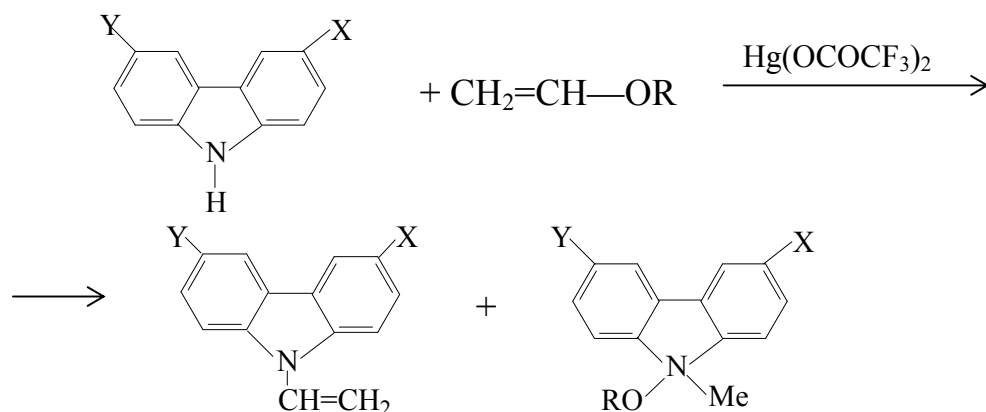


В качестве катализаторов используют соли двухвалентной ртути в присутствии протонных или некоторых кислот Льюиса, например BF_3 . С помощью *транс*-винилирования были получены N-винильные производные различных азолов – пиразола, имидазола, триазола - и другие N-виниламины.

Однако взаимодействие карбазола с виниловыми эфирами в присутствии тех же катализаторов не приводит к образованию винилкарбазола. Например, по реакции карбазола с винилацетатом в присутствии каталитической системы, включающей оксид ртути и серную кислоту, образуется не мономер, а олигомерный поли-N-винилкарбазол. Это объясняется тем, что в отличие от перечисленных N-винилазолов, N-винилкарбазол чрезвычайно легко взаимодействует с электрофильными реагентами и мгновенно полимеризуется по катионному механизму. Вот почему невозможно получить N-винилкарбазол в присутствии каталитической системы соль ртути - сильная кислота.

Существует два подхода, позволяющих затормозить полимеризацию N-винилкарбазола под влиянием компонентов катализатора *транс*-винилирования и сделать эту реакцию пригодной для препаративного получения N-винилкарбазола. Один из них заключается в максимальном уменьшении количества кислоты относительно соли ртути: реализован синтез N-винилкарбазола *транс*-винилированием карбазола простыми виниловыми эфирами в присутст-

вии оксида ртути и малых количеств *n*-толуолсульфо кислоты. Другой подход основывается на том, что поскольку роль сильной кислоты (кроме полимеризации образующихся мономеров) сводится к ионизации соли ртути, при использовании для катализа солей ртути, способных хорошо ионизироваться в органических растворителях, добавки сильных кислот необязательны. В качестве такой соли можно применять трифторацетат ртути. Карбазол в реакции с винилэтиловым или винилбутиловым эфиром в присутствии 1-10% (мас.) трифторацетата ртути в виниловом эфире в отсутствие инертного растворителя легко образует N-винилкарбазол в качестве единственного продукта. Отношение виниловый эфир : карбазол должно составлять не менее 6. При использовании меньших относительных количеств виниловых эфиров и при разбавлении их инертными растворителями наряду с N-винилкарбазолом образуется N-(1-этоксиэтил)карбазол:



где X = H, COMe, Cl, Br, I, Me, -бензо[c]-; Y = H, Cl, Br, I; R = Et.

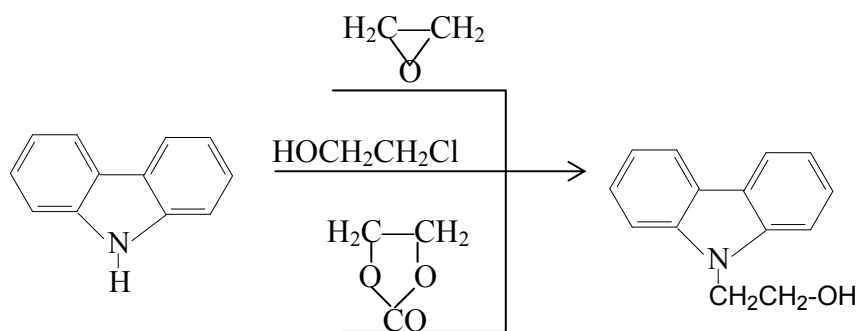
К сожалению метод *транс*-винилирования карбазолов простыми виниловыми эфирами в присутствии трифторацетата ртути, несмотря на свою простоту и эффективность, из-за токсичности солей ртути не может конкурировать с прямым винилированием ацетиленом в промышленном производстве, но он очень удобен как препаративный метод.

6.4.3. Получение 9-винилкарбазолов многостадийными методами

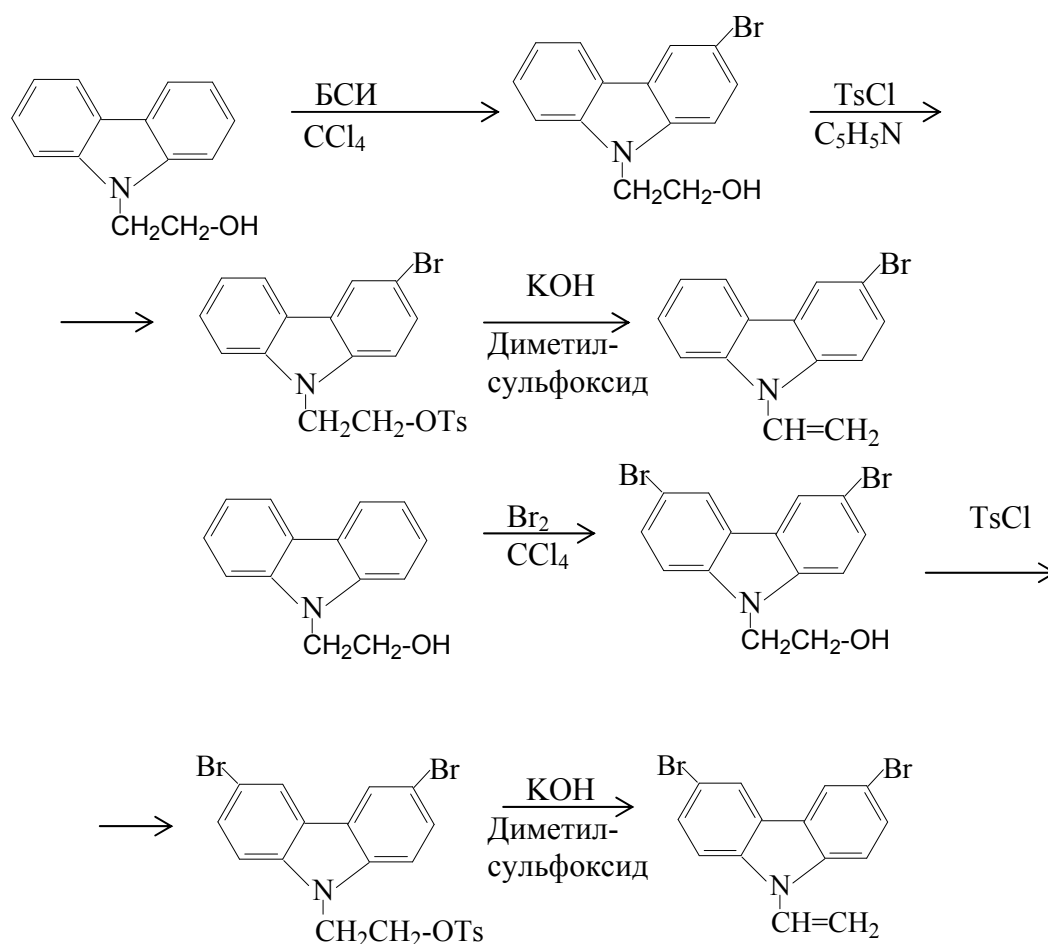
Многостадийные методы синтеза N-винилкарбазолов основаны на реакции разложения 1- и 2-замещенных N-этилкарбазолов.

Разложение N-(2-гидроксиэтил)карбазола

N-(2-Гидроксиэтил)карбазол легко образуется с почти количественным выходом из карбазола и этиленоксида в среде ацетона или метилэтилкетона в присутствии едких щелочей или из карбазола и этиленхлоргидрина, или из карбазола и этиленкарбоната:



Путем промежуточного бромирования гидроксиэтилкарбазолов с помощью N-бромсукцинимид (БСИ) и брома с дальнейшим элиминированием тозилатных производных (соли и эфиры п-толуолсульфокислоты) могут быть получены 3-бром- и 3,6-дибром-9-винилкарбазолы с достаточно высоким выходом:



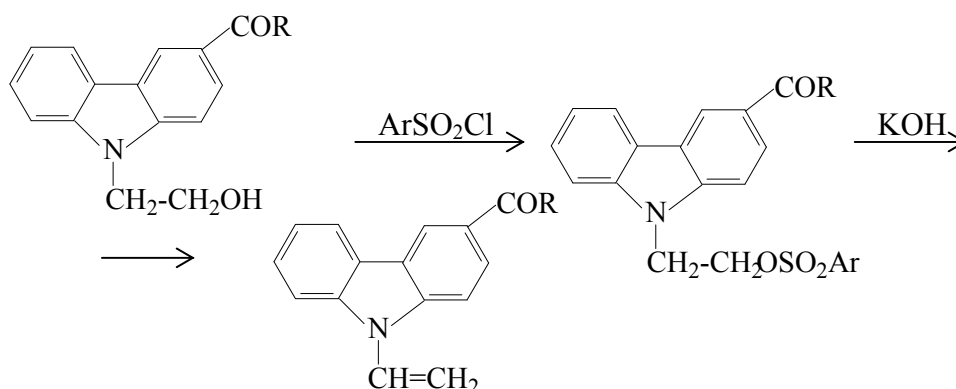
Гидроксиэтирование и гидроксипропилирование карбазола проводят при 423-453 К в диметилформамиде в присутствии едкого кали.

К первой группе методов относится дегидратация N-(2-гидроксиэтил)-карбазола или его эфиров. Процесс проводят в присутствии в качестве дегидра-

тирующего компонента едкого кали при 443-543 К в высококипящих растворителях. Выход N-винилкарбазола достигает 80%.

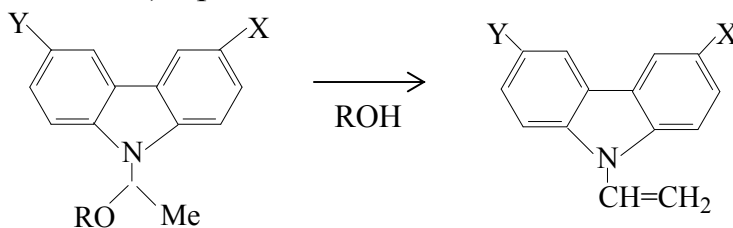
Достоинством метода дегидратации является доступность исходного N-(2-гидроксиэтил)карбазола или его эфиров. Гидроксиалкильные производные карбазолов - важнейшие полупродукты в синтезах N-винилкарбазола и других мономеров.

В более мягких условиях, чем при прямой дегидратации, происходит разложение арилсульфонатных производных N-(2-гидроксиэтил)карбазолов. Этим методом получен ряд 3-ацил- и 3-метил-N-винилкарбазолов:



Разложение 1-замещенных N-этилкарбазолов

Вторая группа методов синтеза N-винилкарбазолов основана на реакциях разложения 1-замещенных этилкарбазолов, в качестве которых используют N-(1-ацетоксиэтил)карбазолы:



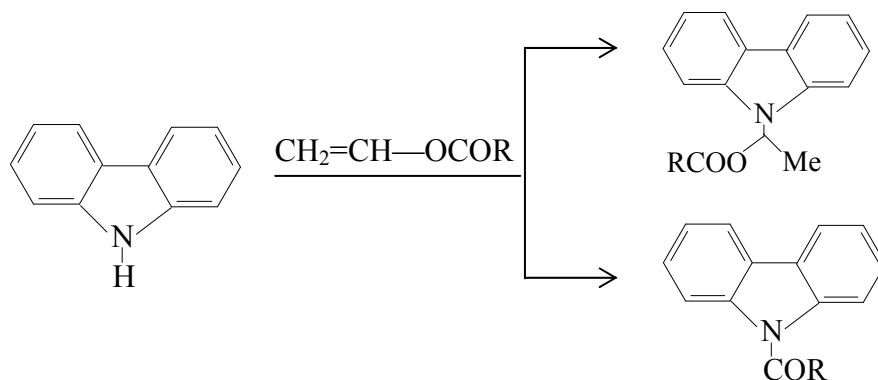
где R = COAlk; X = Y = Alk.

Разложение 1-замещенных этилкарбазолов на уксусную кислоту, карбазол и N-винилкарбазол осуществляют при температуре ~ 473 К в вакууме с одновременной отгонкой N-винилкарбазола в присутствии порошкообразной щелочи, связывающей уксусную кислоту. Выход целевого продукта достигает 70-80%.

Термическое разложение N-(1-ацетоксиэтил)карбазола является надежным лабораторным методом синтеза 9-винилкарбазола. Поскольку основная трудность при проведении этого процесса стоит в возможности термической и кислотной (под действием уксусной кислоты) полимеризации винилкарбазола,

пиролиз проводят в вакууме не ниже 19,6-49 Па с отгонкой образующегося мономера.

Исходные N-(1-ацетоксиэтил)карбазолы получают по реакции соответствующих карбазолов с винилацетатом в присутствии щелочей. Карбазол со сложными виниловыми эфирами в основной среде образует кроме N-(1-ацилоксиэтил)карбазолов продукты ацилирования:



Решающее влияние на направление реакции карбазола с винилацетатом оказывает температура: она должна быть не выше 263 К, что обеспечивает преимущественное образование N-(1-ацетоксиэтил)карбазола. Удлинение ацильного радикала или замена его фенацильной группой (винилбензоат) мало влияет на селективность процесса. Реакцию проводят в ацетоне, метилэтилкетоне, диметилформамиде, диметилсульфоксиде и других апротонных полярных растворителях.

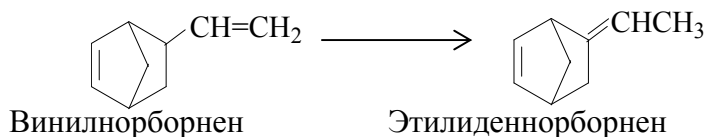
В качестве катализаторов применяют гидроксиды щелочных металлов, а также их 40-50%-е водные растворы и калийкарбазол.

6.5. ДРУГИЕ ВИНИЛОВЫЕ МОНОМЕРЫ

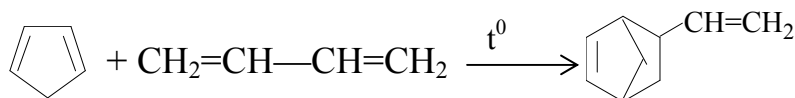
6.5.1. Получение этилиденнорборнена

Этилиденнорборнен используется в качестве сомономера в производстве терполимеров - этилен-пропилен-диеновых каучуков. Производство тройных сополимеров этилена, пропилена и диена составляет 95% от мирового производства этилен-пропиленовых эластомеров. В качестве третьего компонента термополимера помимо этилиденнорборнена используют дициклопентадиен, гексадиен-1,4 и метилтетрагидроинден. Однако этилиденнорборнен превосходит другие диены по скорости сополимеризации и времени вулканизации резиновых смесей.

Этилиденнорборнен получают изомеризацией винилнорборнена в присутствии основных катализаторов - щелочных металлов или их амидов в аммиачном растворе и на носителях:



Винилнорборнен в промышленности синтезируют термической содимеризацией циклопентадиена с бутадиеном-1,3:



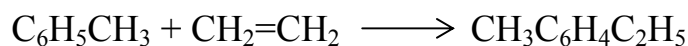
6.5.2. Получение винилтолуола

Полимеры и сополимеры на основе винилтолуола по ряду свойств превосходят полимеры и сополимеры стирола, получаемого из дефицитного бензола, хотя само производство винилтолуола довольно ограничено.

В промышленности используют три основных метода двухстадийного синтеза винилтолуола: получение винилтолуола из толуола и этилена, алкилирование толуола ацетиленом, конденсация толуола с ацетальдегидом.

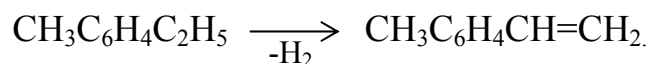
Получение винилтолуола из толуола и этилена. Процесс проводят в две стадии.

На первой стадии проводят алкилирование толуола этиленом



при атмосферном давлении, температуре 348-368 К и мольном соотношении толуол : этилен, равном 1,7- (3:1). В качестве катализатора используют AlCl_3 .

На второй стадии этилтолуол дегидрируют:

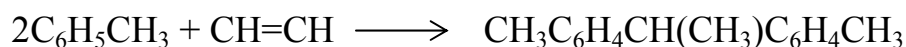


Дегидрирование смеси *m*- и *n*-этилтолуолов осуществляют в присутствии смеси оксидов металлов, основными компонентами которых являются ZnO , Fe_2O_3 или MgO . Дегидрирование проводят при температуре ~ 873 К и соотношении пар : этилен, равном 2,5:1. При атмосферном давлении степень превращения этилтолуола составляет 28-32% (остаточное давление 10 кПа). Выход винилтолуола достигает 90-92%.

Этот способ реализован в промышленности фирмой "Дау Кемикал" (США).

Получение винилтолуола алкилированием толуола ацетиленом. Процесс получения винилтолуола включает две стадии:

- алкилирование толуола ацетиленом при температуре около 573 К с получением дитолилэтана



- крекинг дитолилэтана



Получение винилтолуола конденсацией толуола с ацетальдегидом. Первую стадию - конденсацию толуола с ацетальдегидом проводят при низких температурах:



На второй стадии дитолилэтаны подвергают каталитическому крекингу с образованием винилтолуола.

6.5.3. Получение винилкетонов

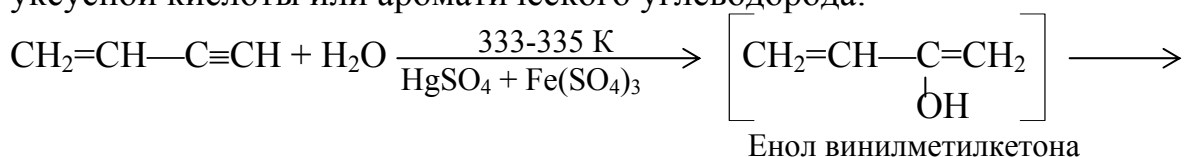
Большинство винилкетонов легко сополимеризуется с другими мономерами. Например, метилвинилкетон сополимеризуется со стиролом, винилхлоридом, бутадиеном. Точно так же винилфенилкетон сополимеризуется со стиролом, винилиденхлоридом, винилацетатом, этилакрилатом, метилметакрилатом и бутадиеном. Сополимеры стирола с винилметилкетонем или изопропенилметилкетонем имеют более высокую термостойкость и более низкую горючесть по сравнению с полистиролом.

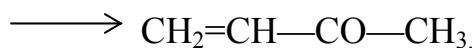
Синтез винилметилкетона

Впервые винилметилкетон (бутен-1-он-3) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ в 1908 г. получили Блез и Мэр путем отщепления хлорида водорода от метил- β -хлорэтилкетона. Они также описали его способность легко превращаться в полимер, особенно под влиянием сильнощелочных агентов. В настоящее время винилметилкетон применяется главным образом для получения некоторых сополимеров, например с бутадиеном или изопреном.

Существует два промышленных способа синтеза винилметилкетона: присоединение воды к винилацетилену, получаемому димеризацией ацетилена, и дегидратация ацетоина (ацетилметилкарбинол).

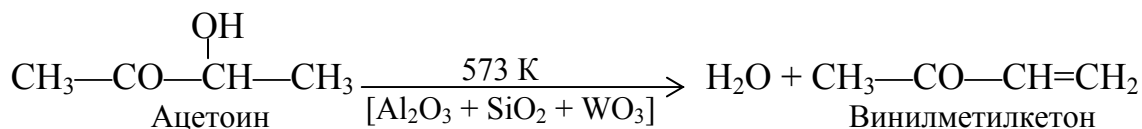
Получение винилметилкетона гидратацией винилацетилена. По этому методу винилметилкетон получают из ацетилена путем гидратации по Кучерову за счет присоединения воды к винилацетилену в кислой среде в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов используют ртутные соли, в основном сульфат или фторборат. Присоединение воды может протекать в среде уксусной кислоты или ароматического углеводорода:



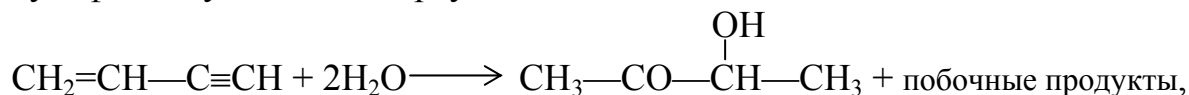


Поскольку в этом процессе двухвалентная ртуть восстанавливается до одновалентной ртути, к реакционной смеси прибавляют окислитель, например сульфат трехвалентного железа, который переводит соль одновалентной ртути в активную соль двухвалентной ртути.

Получение винилметилкетона дегидратацией ацетоина. Дегидратация ацетоина является более современным промышленным способом синтеза винилметилкетона



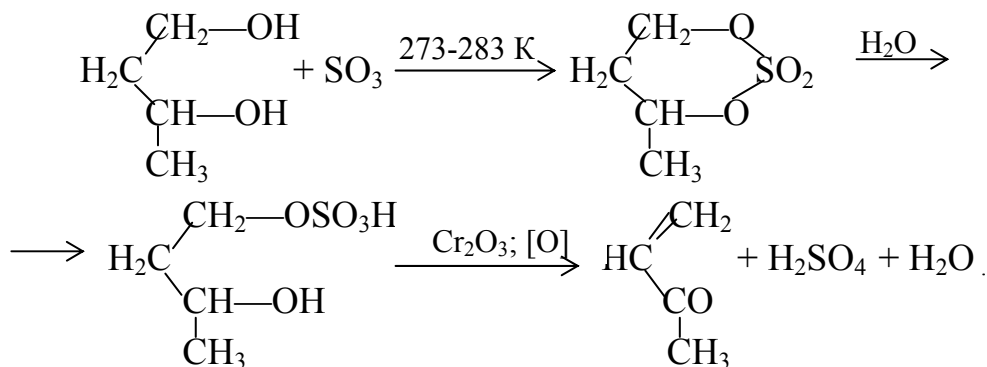
Ацетоин получают либо полной гидратацией винилацетилена в присутствии сульфата двухвалентной ртути:



либо частичным окислением бутиленгликоля-2,3. При использовании в качестве катализатора меди окисление протекает практически количественно.

Ацетоин можно получать также совместно с этиленгликолем аэробным брожением растворов углеводов под влиянием микроорганизмов семейства *Bacillus subtilis*.

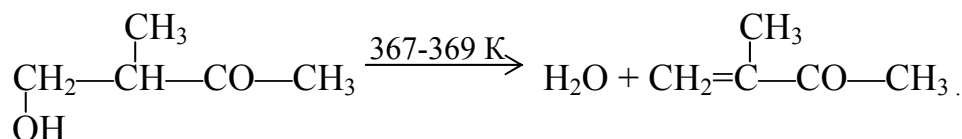
Получение винилметилкетона из бутиленгликоля-1,3. Винилметилкетон можно получить из бутиленгликоля-1,3 путем последовательных реакций: сначала синтезируют циклический эфир действием дымящей серной кислоты (47%-й олеум) на бутиленгликоль в среде хлороформа при низкой температуре, а затем кипячением с водой образовавшийся сульфат гидролизуют с образованием 3-гидроксибутил-1-серной кислоты. При окислении последней вторичная спиртовая группа превращается в оксогруппу и одновременно отщепляется серная кислота.



Синтез изопропенилметилкетона

Изопропенилметилкетон $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CO-CH}_3$ был впервые получен в 1891 г. О.Валлахом путем гидролиза оксима этого соединения кислотами. Способность ненасыщенного кетона переходить в прозрачный твердый полимер была описана в 1910 г. В промышленности его начали применять с 1935 г. В настоящее время изопропенилметилкетон является основой для производства некоторых термопластов.

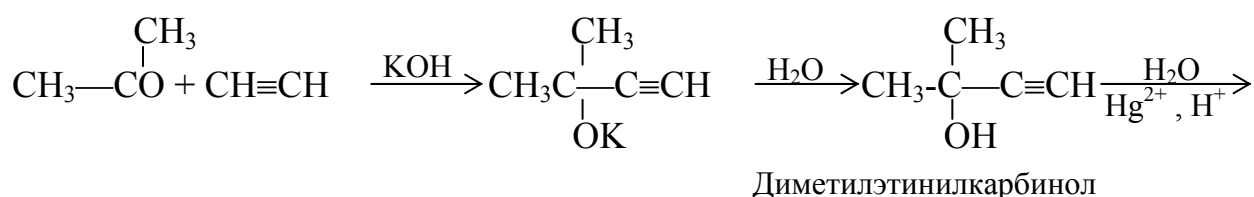
Получение изопропенилметилкетона дегидратацией 1-гидрокси-2-метилбутанона-3. В промышленности изопропенилметилкетон получают либо дегидратацией 1-гидрокси-2-метилбутанона-3, либо кратковременным нагреванием с безводной щавелевой кислотой, либо действием фосфорного ангидрида на безводный кетон, растворенный в хлороформе:

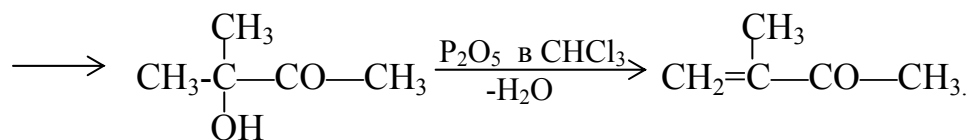


Самым эффективным катализатором является щавелевая кислота. Дегидратацию щавелевой кислотой осуществляют следующим образом: смесь обоих соединений, к которой добавляют гидрохинон, подают в реактор, нагретый до 403 К, с такой скоростью, чтобы кетон, получающийся в результате дегидратации, как можно быстрее удалялся из зоны реакции.

Исходный кетоспирт 1-гидрокси-2-метилбутанон-3 получают из метилэтилкетона и формальдегида при $\text{pH} = 8,2-8,6$. Обе реакции можно проводить одновременно в одну стадию в газовой фазе. В качестве катализатора используют силикагель или оксид алюминия, содержащий оксиды циркония, церия, тория, цинка. Процесс проводят при 588-693 К. Недостатком процесса является наличие примесей в получаемом изопропенилметилкетоне - формальдегида и продуктов побочных реакций (углеводороды, спирты, смолы).

Получение изопропенилметилкетона из ацетона и ацетилен. Этот промышленный процесс был разработан в 1945 году. Синтез диметилэтинилкарбинола проводят в безводной среде при 288 К. Растворителем служит диэтилацеталь, катализатором является едкое кали:



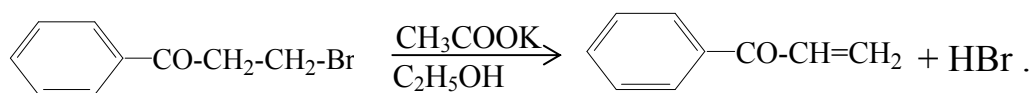


Образующийся алкоголь разлагают водой при 278 К, выделяющуюся щелочь нейтрализуют диоксидом углерода, и диметилэтинилкарбинол очищают перегонкой. Полученный продукт непрерывно гидратируют разбавленной серной кислотой в присутствии катализатора - сульфата двухвалентной ртути. Из водного дистиллята высаливают гидроксикетон и после сушки снова перегоняют. Превращение гидроксикетона в изопрופןилметилкетон осуществляют действием фосфорного ангидрида в среде безводного хлороформа. Изопрופןилметилкетон выделяют путем фракционированной перегонки.

Синтез винилфенилкетона

Винилфенилкетон $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ впервые был получен в 1906 г. Л. Шефером и Б. Толленсом, которые описали также и его полимеризацию. В качестве мономера его начали применять приблизительно с 1936 г. в производстве ряда сополимеров.

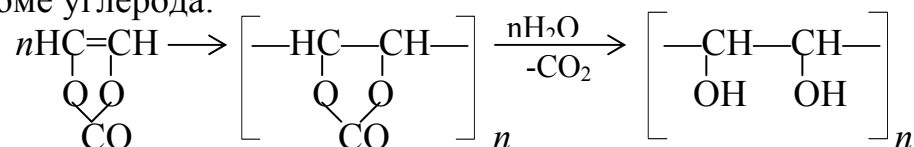
Винилфенилкетон в промышленности получают по реакции отщепления молекулы бромида водорода от β -бромпропиофенона действием ацетата калия в кипящем спиртовом растворе:



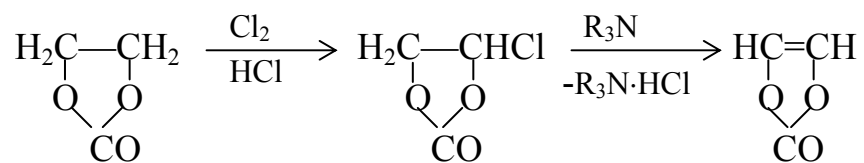
После охлаждения реакционную смесь обрабатывают хлороформом и хлороформную вытяжку освобождают от спирта. Остаток после упаривания растворителя стабилизируют присадкой N-фенил- β -нафталинамина или ацетата меди и подвергают перегонке при пониженном давлении. Выход винилфенилкетона составляет ~ 75%. Продукт, полученный перегонкой с водяным паром, можно непосредственно подвергать полимеризации.

Синтез виниленкарбоната

Виниленкарбонат легко полимеризуется в поливиниленкарбонат, который при гидролизе образует полимерный спирт с гидроксильными группами при каждом атоме углерода:



Мономер винилкарбонат получают хлорированием этиленкарбоната с последующим дегидрохлорированием с применением третичных аминов.



Глава 7

АКРИЛОВЫЕ МОНОМЕРЫ

Впервые акриловая (пропеновая, этиленкарбоновая) кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ была получена Редтенбахером в 1843 г., который окислил акролеин оксидом серебра, затем А.М. Бутлеровым в 1860 г. путем реакции иодоформа с этилатом натрия. В 1862 г. эту кислоту синтезировал Ф.Ф. Бейльштейн дегидроиодированием β -иодпропионовой и дегидратированием β -гидроксипропионовой кислот. Полимеризация акриловой кислоты была описана лишь 10 лет спустя Линнеманом.

Гомолог акриловой кислоты - α -метилакриловая кислота, названная позже Ремом метакриловой кислотой, - была получена в 1865 г. Э. Франкландом и Дюппа омылением эфира α -гидроксиизомазляной кислоты. Получение метакриловой кислоты из ацетонциангидрина было описано в 1932 г.

Акриловая и метакриловая кислоты, их сложные эфиры, нитрилы и амиды являются ценными мономерами, полимеризацией которых получают полиакриловую кислоту, полиакрилаты, эфиры: бутил-, *трет*-бутил-, изобутил-, метил- и этилакрилаты, а также полиакрилонитрил. Полимеризацией некоторых эфиров акриловой кислоты или сополимеризацией с виниловыми мономерами (2-хлорэтилвиниловый эфир, винилхлорацетат и др.) получают акрилатные (акриловые) каучуки.

Акрилатные каучуки тепло-, озono- и кислородостойки, устойчивы к действию УФ-излучения, характеризуются низкой газопроницаемостью.

Полиакриловая кислота – распространенный гидрофильный загуститель для разнообразных водных растворов промышленного применения.

Полиакрилаты и полиметакрилаты широко применяются при производстве органического стекла, синтетических волокон, акриловых смол и различных эмульсий, используемых в целлюлозно-бумажной, лакокрасочной, текстильной, кожевенной и других отраслях промышленности. Наиболее широкое распространение получил полиметилметакрилат как основа прозрачных органических стекол. Увеличение производства метакриловых мономеров долгое время тормозилось высокой стоимостью и трудоемкостью применяемых методов их получения. И только в последние 10-15 лет, в связи с необходимостью утилизации дешевой синильной кислоты, получаемой в значительных количествах в качестве побочного продукта в производстве акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена, мощности их производств стали значительно возрастать.

Сополимеризацией акрилатов с другими мономерами значительно улучшаются свойства полимерных материалов и расширяются области их применения. Так, сополимеры акрилатов с небольшим количеством акрилонитрила или винилхлорида улучшают стойкость полимерных материалов к большинству растворителей, сополимеры с акриловой кислотой повышают полярность акрилатов и тем самым улучшают адгезию и способность водных дисперсий к за

густеванию, сополимеры с амидами, например с N-метилоламидом, с меламином, аминами, эпокисоединениями, хлоргидрином и другими мономерами, содержащими реакционноспособные группы, являются основой клеев и лаков холодной и горячей сушки.

Масштабы производства собственно акриловой кислоты гораздо меньше масштабов производства ее производных.

7. 1. АКРИЛОНИТРИЛ

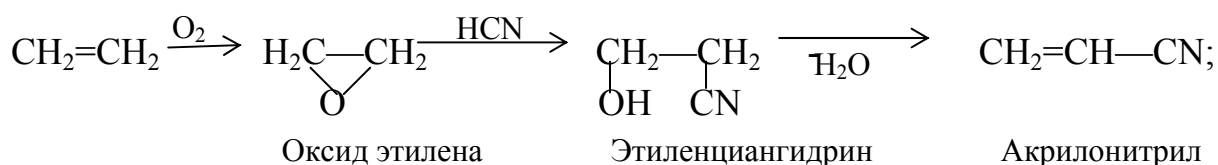
Акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ был впервые получен в 1893 г. французом Море, однако практический интерес к нему возник в 1930 г. в связи с получением на его основе бутадиен-нитрильного каучука, обладающего исключительной стойкостью к набуханию в бензине, маслах и многих растворителях. Дальнейшее увеличение производства акрилонитрила связано с разработкой промышленного способа получения синтетических волокон из полимеров акрилонитрила и его сополимеров с другими мономерами.

Акрилонитрил используется в больших количествах также для получения полиакриламида, полиэлектролитов и других продуктов. Синтетические волокна из полимеров акрилонитрила (искусственная шерсть) обладают повышенной устойчивостью к набуханию в органических растворителях, высокой светостойкостью, термостойкостью, прочностью, эластичностью, хорошей окрасиваемостью. Благодаря этим свойствам они применяются для изготовления костюмных тканей, искусственного меха, ковров и т. д. как сами по себе, так и в смеси с хлопком или шерстью. Значительное количество акрилонитрила потребляется в производстве бутадиен-нитрильных синтетических каучуков. Выпускаемые в настоящее время каучуки пербунан (72% бутадиена и 28% акрилонитрила) и пербунан экстра (60% бутадиена и 40% акрилонитрила) набухают в маслах в 30-100 раз меньше, а в бензине в 10-20 раз меньше, чем натуральный каучук.

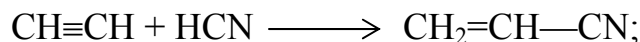
Акрилонитрил - бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом с т. кип. 350,3 К, т. пл. 191 К, $d_4^{20}=0,8064$, $n_D^{20}=1,3914$. Слабо растворяется в воде (при 293 К растворимость 7,3% (мас.)), с водой образует азеотропную смесь, содержащую 87,5% (мас.) акрилонитрила и 12,5% (мас.) воды, т. кип. азеотропной смеси 344 К. Со многими органическими растворителями акрилонитрил смешивается в любых соотношениях.

В настоящее время существует шесть промышленных методов получения акрилонитрила:

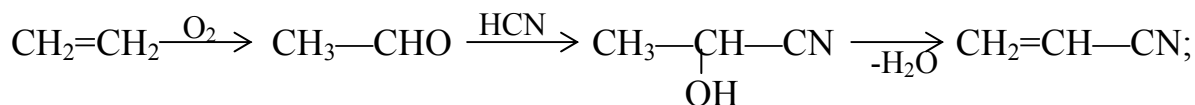
- из этилена через этиленоксид и этиленциангидрин



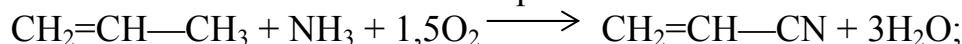
- из ацетилена и синильной кислоты



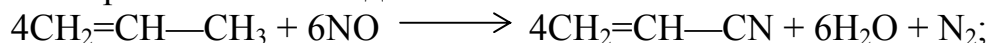
- из этилена через ацетальдегид и гидроксинитрил:



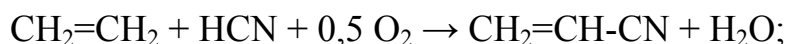
- окислительным аммонолизом пропилена:



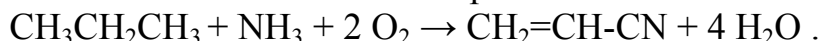
- из пропилена и оксида азота



- прямым взаимодействием этилена, синильной кислоты и кислорода

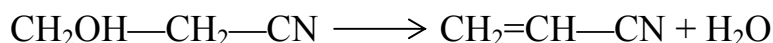


- окислительным аммонолизом пропана



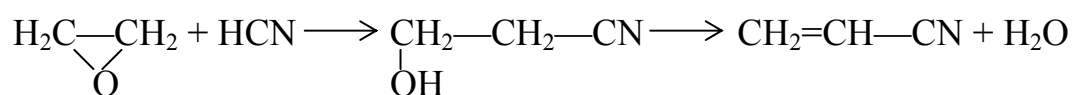
7.1.1. Получение акрилонитрила через этиленоксид и этиленциангидрин

Этот метод является одним из первых промышленных способов получения акрилонитрила. Он был реализован в промышленности в 1947 г. Процесс осуществляется путем дегидратации этиленциангидрина в жидкой фазе при 443-483 К:



Этиленциангидрин

Этиленциангидрин получают из этиленоксида и синильной кислоты:



Жидкая синильная кислота реагирует с жидким этиленоксидом при 323-343 К в присутствии едкого натра и диэтиламина в качестве катализаторов. Эта реакция протекает в присутствии основных катализаторов, например триэтанолamina. Процесс проводится в реакторах с мешалкой при 328-338 К и 0,2-0,25

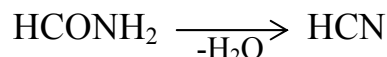
МПа. Получаемый этиленциангидрин-сырец содержит до 91 % основного вещества, до 0,5 % синильной кислоты и не более 2% этиленоксида.

Этиленциангидрин, применяемый для получения акрилонитрила, и другие исходные вещества должны отвечать следующим техническим требованиям:

Соединение	Содержание, % (мас.)
Этиленциангидрин	≥ 91
Синильная кислота	≤ 0,01
Этиленоксид	≤ 1,0
Основания (в пересчете на триэтаноламин)	≤ 2,0
Кубовый остаток	< 1,0

Синильную кислоту можно получать взаимодействием 90%-ной серной кислоты с 25%-ным раствором цианида натрия.

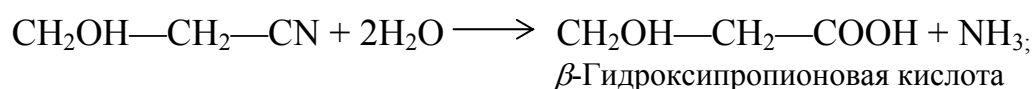
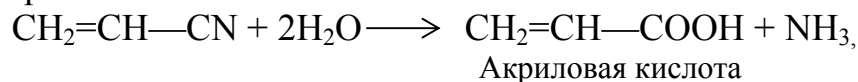
С технической точки зрения гораздо дешевле и проще производить синильную кислоту дегидратацией формамида:



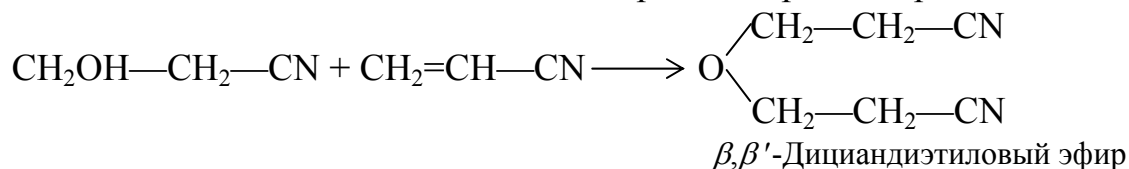
Дегидратацию этиленциангидрина проводят в жидкой фазе при 493-553 К на оксиде магния или в газовой фазе на активном оксиде алюминия в качестве катализатора.

Помимо основной реакции образования акрилонитрила протекают следующие побочные реакции:

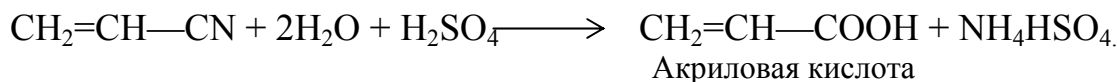
- гидролиз акрилонитрила и этиленциангидрина с образованием акриловой и β-гидроксипропионовой кислот



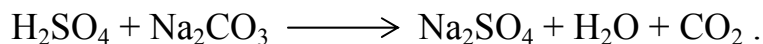
- взаимодействие этиленциангидрина с акрилонитрилом



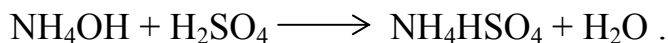
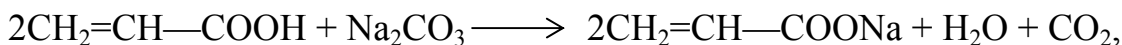
Кроме того, в условиях синтеза происходит образование различных высокомолекулярных продуктов. Для связывания побочных продуктов основного характера акрилонитрил-сырец промывают 13-17%-ным водным раствором серной кислоты:



Избыток серной кислоты далее нейтрализуют 2-3%-ным водным раствором соды:



Это приводит к следующим реакциям:



Бисульфат аммония

Бисульфат аммония, сульфат натрия, акрилат натрия выводятся из нейтрализаторов с отработанными растворами серной кислоты и карбоната натрия.

Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рис. 7.1.

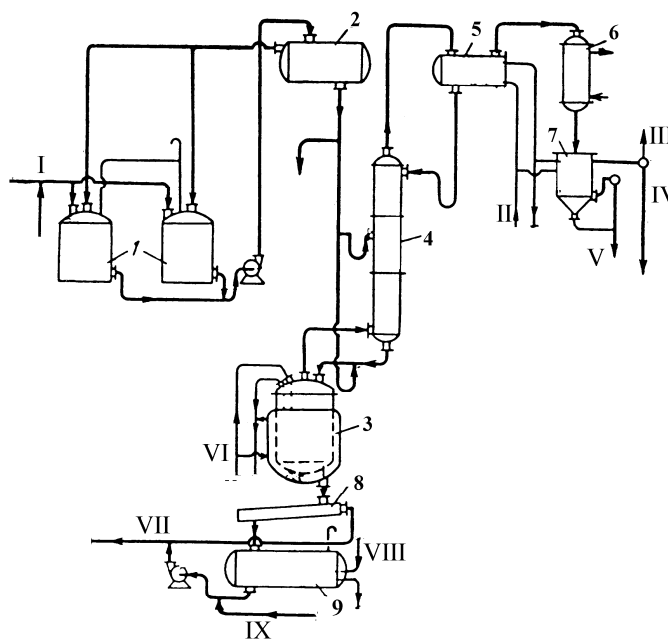


Рис. 7.1. Принципиальная технологическая схема дегидратации этиленциангидрина

1 - емкости для этиленциангидрина; 2 - мерник; 3 - куб дегидрататора; 4 - колонна дегидрататора; 5 - дефлегматор; 6 - конденсатор; 7 - флорентийский сосуд; 8 - смеситель; 9 - емкость для растворения смолы.

Потоки: I - этиленциангидрин; II - вода; III - газы на абсорбцию; IV - акрилонитрил-сырец; V - вода на нейтрализацию; VI - масло; VII - раствор смолы; VIII - конденсат; IX - вода после нейтрализации.

Этиленциангидрин из емкостей 1 подается насосом в напорный мерник 2 и далее на дегидратацию в дегидрататор, состоящий из куба 3 и насадочной колонны 4. Куб дегидрататора представляет собой стальной цилиндрический аппарат со свинцовой футеровкой. Рабочая температура в кубе поддерживается в пределах 443-483 К за счет циркуляции в змеевиках и рубашке аппарата горячего масла, нагреваемого в печном отделении. Колонна дегидрататора заполнена алюминиевыми кольцами. Образующиеся в процессе термической дегидратации этиленциангидрина пары легколетучих продуктов - акрилонитрила, воды, аммиака и других - поступают в колонну 4 дегидрататора, а смола из куба по сифону отводится в смеситель 8, в который насосом подается вода из нейтрализатора, содержащая до 15% (мас.) солей (бисульфат аммония, сульфат натрия и др.), аммиак и незначительные примеси акрилонитрила и этиленциангидрина. Раствор смолы собирается в емкость 9. Для полного растворения смолы осуществляют непрерывную циркуляцию раствора в системе: емкость 9 - насос - смеситель 8 - емкость 9. Избыток раствора смолы насосом закачивается в железнодорожные цистерны и направляется потребителям. В колонне дегидрататора происходит отделение капель жидкого этиленциангидрина от паровой фазы. Жидкий этиленциангидрин возвращается в куб 3, а его пары поступают в дефлегматор 5, в котором пары этиленциангидрина и высококипящие примеси конденсируются и в виде флегмы возвращаются на орошение колонны 4 дегидрататора.

Пары акрилонитрила, воды и других легколетучих веществ конденсируются в охлаждаемом рассолом конденсаторе 6 и поступают на разделение во флорентийский сосуд 7, в котором происходит расслоение жидкости на два не смешивающихся слоя. Верхний слой акрилонитрила-сырца направляется на промывку, а нижний водный слой, содержащий до 6% аммиака и других примесей основного характера, отводится в нейтрализатор.

Процесс дегидратации проводят при 443-483 К. Повышение температуры приводит к увеличению количества образовавшейся смолы в кубе.

7.1.2. Окислительный аммонолиз пропилена

В 1949 г. фирма "Эллайд Кемикл" (США) сообщила о получении акрилонитрила прямым взаимодействием пропилена, аммиака и кислорода:



Спустя несколько лет фирма "Дистиллерс" (Великобритания) опубликовала данные о возможности превращения акролеина, аммиака и кислорода в акрилонитрил. Оба этих процесса характеризовались низким выходом целевого продукта и поэтому не нашли практического применения.

Получение акрилонитрила методом окислительного аммонолиза пропилена было впервые реализовано в промышленном масштабе фирмой "Сохио" (США) в 1960 г. В настоящее время – это основной промышленный метод получения акрилонитрила. Сырьевую смесь, содержащую пропилен, аммиак, воздух и водяной пар, пропускают через подвижный или "кипящий" слой твердого

висмутфосформолибденового катализатора при 673-773 К и давлении ниже 0,4 МПа.

Каталитическую активность в реакции окислительного аммонолиза пропилена проявляют оксиды металлов переменной валентности: молибдена, кобальта, никеля, вольфрама, олова. Наибольшее распространение в промышленных условиях получили молибдаты висмута и висмутовая соль фосформолибденовой кислоты. Катализатор может состоять из сформованной активной массы или из активной массы, нанесенной на различные инертные сорбенты – это так называемый трегерный катализатор. Трегерные катализаторы отличаются повышенной механической и термической прочностью и более низким содержанием ценных металлов - висмута и молибдена.

Разработаны два метода приготовления трегерных катализаторов: совместным осаждением носителя и каталитически активных компонентов, а также пропиткой инертного носителя растворами, содержащими каталитически активные компоненты. Например, промышленный катализатор американской фирмы "Сохио" состоит из висмутфосформолибденовой активной массы и геля метакремниевой кислоты, который получают из 30%-ного коллоидного раствора кремневой кислоты в воде (силиказоль). Висмутмолибденовый контакт состоит из трех соединений, которые условно названы фазами:

Фаза	Соединение
α	$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{MoO}_3$
β	$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{MoO}_3$
γ	$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$

Наибольшей каталитической активностью обладает β -фаза. Добавление до 0,2 % фосфора в висмутмолибденовый катализатор при приготовлении катализатора увеличивает содержание β -фазы в контактной массе.

Оптимальное соотношение в исходной реакционной смеси аммиака и пропилена зависит от степени конверсии пропилена. При степени конверсии пропилена 80% оптимальное мольное соотношение $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6$ находится в пределах (0,9:1)-(1,05:1). Незначительное изменение этого мольного соотношения не влияет на показатели процесса. Однако при содержании кислорода в газах после реактора ниже 1,5% (об.) скорость реакции уменьшается в результате восстановления катализатора и - как следствие - его дезактивации.

В процессе получения акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена наравне с основной реакцией протекает также ряд побочных реакций:

- окисление пропилена до акролеина

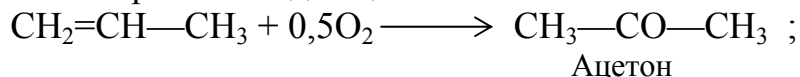
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O};$$

Акролеин
- окисление пропилена до ацетальдегида и формальдегида

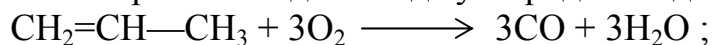
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CHO} + \text{HCHO};$$

Ацетальдегид Формальдегид

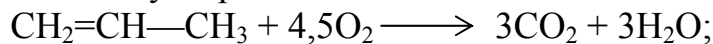
- окисление пропилена до ацетона



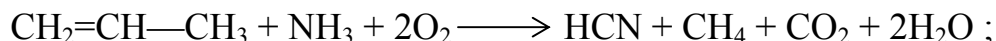
- окисление пропилена до оксида углерода и воды



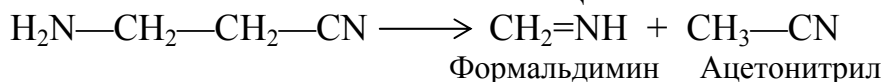
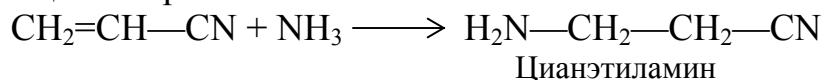
и до диоксида углерода и воды



- совместное окисление пропилена и аммиака с образованием синильной кислоты



- взаимодействие акрилонитрила с аммиаком с образованием цианэтиламина и ацетонитрила



Для уменьшения образования побочных продуктов, затрудняющих очистку акрилонитрила (акролеин, ацетальдегид, ацетон), аммиак подают в небольшом избытке. Например, при 80%-ной конверсии пропилена оптимальное мольное соотношение аммиака и пропилена находится в пределах от 0,9:1 до 1,05:1.

Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рис. 7.2.

Процесс включает несколько стадий: синтез акрилонитрила; нейтрализацию аммиака и выделение смеси продуктов реакции; выделение синильной кислоты и очистку акрилонитрила от легких и тяжелых примесей; выделение товарного акрилонитрила; выделение товарного ацетонитрила и первичная очистка сточных вод.

Жидкий пропилен через сепаратор 2 подают в трубчатый испаритель 3, из которого направляется в смеситель 4 для составления смеси газов, подаваемой на контактирование. Жидкий аммиак через сепаратор 7 поступает в испаритель 8 и далее в смеситель газов 4. Очищенный от масла и влаги на фильтре 10 воздух смешивается в подогревателе 11 с паром и поступает в смеситель 4. Смесь газов из смесителя 4 через подогреватель 5 подается в реактор 12 (температура в реакторе 723-743 К и давление 0,4 МПа).

Реактор со стационарным слоем катализатора представляет собой кожухотрубный аппарат из стали, в трубках которого находится катализатор. Температура в реакторе поддерживается за счет циркуляции в межтрубном пространстве теплоносителя - нитрит-нитратной смеси, состоящей из 40% (мас.) нитрита натрия NaNO_2 , 53% (масс.) нитрата калия KNO_3 и 7% (масс.) нитрата натрия NaNO_3 . В центральной части межтрубного пространства установлена мешалка для перемешивания нитрит-нитратной смеси. Эта смесь подается в реактор 12 из емкости 14 насосом. Емкость 14 снабжена наружным змеевиком, в который

для плавления солей поступает пар под давлением 1,7 МПа. При пуске реактора катализатор разогревается путем подачи в него горячего воздуха (793 К), подогреваемого в аппарате 9 топочными газами.

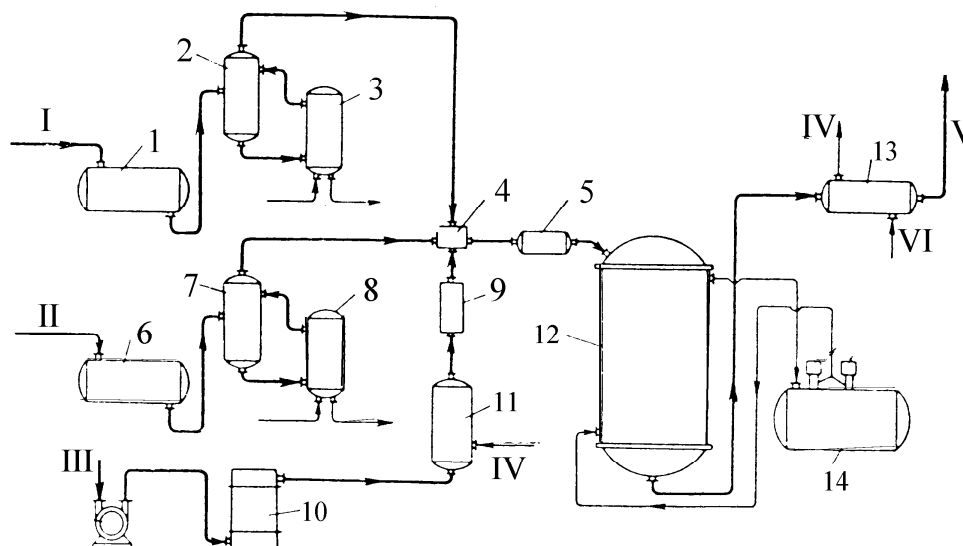


Рис.7.2. Принципиальная технологическая схема получения акрилонитрила аммонолизом пропилена

1 – смеситель для пропилена; 2, 7 – сепараторы; 3 – испаритель пропилена; 4 – смеситель газов; 5 – подогреватель реакционной смеси; 6 – емкость для аммиака; 8 – испаритель аммиака; 9 – пусковой подогреватель; 10 – фильтр для воздуха; 11 – подогреватель воздуха; 12 – реактор; 13 – котле-утилизатор; 14 – емкость для нитрит-нитратной смеси.

Потоки: I – жидкий пропилен; II – жидкий аммиак; III – воздух; IV – пар; V – реакционные газы; VI – конденсат.

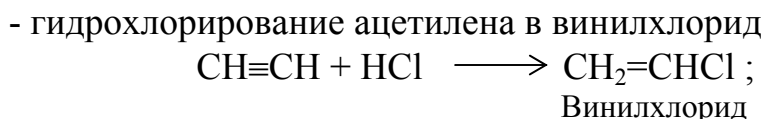
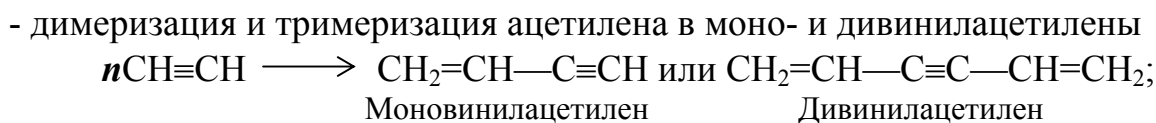
Выходящие из реактора газы охлаждаются в котле-утилизаторе 13 до 523 К за счет испарения воды в змеевике и далее поступают на нейтрализацию непрореагировавшего аммиака и охлаждение.

7.1.3. Получение акрилонитрила из ацетилена и синильной кислоты

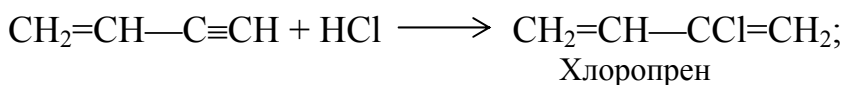
Синтез акрилонитрила жидкофазным гидроцианированием ацетилена осуществлен в промышленном масштабе во многих странах. Этот способ основан на взаимодействии ацетилена и синильной кислоты в присутствии катализатора, способного образовывать комплексные соединения и с ацетиленом, и с синильной кислотой:



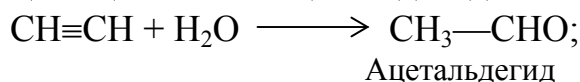
В качестве катализатора используют кислые водные растворы CuCl , содержащие хлорид аммония NH_4Cl и хлориды щелочных металлов (KCl , NaCl). Наряду с образованием акрилонитрила протекают следующие побочные реакции:



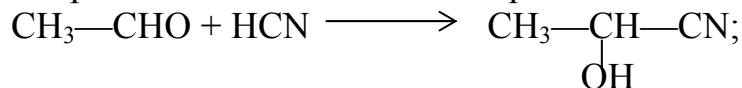
- гидрохлорирование моновинилацетилен в хлоропрен



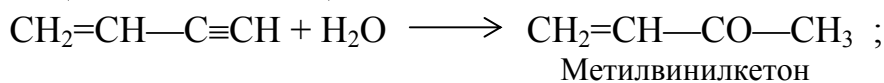
- гидратация ацетилен в ацетальдегид



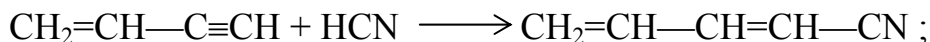
- гидроцианирование ацетальдегида с образованием гидроксинитрила



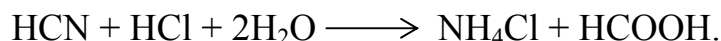
- гидратация моновинилацетилен в метилвинилкетон



- гидроцианирование моновинилацетилен с образованием цианбутадиена



- гидролиз синильной кислоты с образованием хлорида аммония и муравьиной кислоты



Процесс состоит из следующих основных стадий: компримирование свежего и циркулирующего ацетилен до избыточного давления 0,1-0,15 МПа и синтез акрилонитрила; выделение акрилонитрила-сырца из реакционных газов; очистка циркулирующего ацетилен от примесей; очистка акрилонитрила-сырца от легких и тяжелых примесей; тонкая очистка акрилонитрила и получение товарного продукта.

Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис. 7.3.

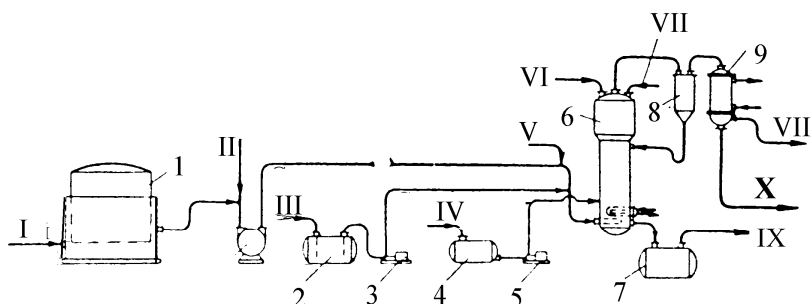


Рис. 7.3. Принципиальная технологическая схема получения акрилонитрила из ацетилен и синильной кислоты

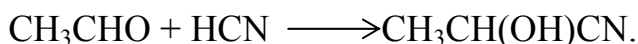
1 – газгольдер; 2, 4, 7 – емкости; 3, 5 – дозирующие насосы; 6 – колонна синтеза; 8 – каплеотбойник; 9 – конденсатор-холодильник.

Потоки: I – свежий ацетилен; II – циркуляционный газ; III – синильная кислота; IV – соляная кислота; V – пар; VI – очищенная вода; VII – катализатор; VIII – реакционные газы; IX – катализаторный раствор; X – конденсат

Циркулирующий и свежий ацетилен с парами синильной кислоты вводится в колонну 6 через барботер, расположенный в нижней части колонны синтеза, и барботирует через жидкий катализаторный раствор. Реакцию проводят при 358 К. Продукты реакции вместе с избытком ацетилен, парами синильной кислоты, воды и соляной кислоты отводятся из верхней части колонны в каплеотбойник 8 для удаления унесенного парами катализаторного раствора, который возвращается в колонну синтеза. Смесь газов и паров подают для охлаждения в конденсатор-холодильник 9, в межтрубное пространство которого подается вода. Конденсат, образовавшийся при охлаждении, идет далее на десорбцию акрилонитрила. Пары и газы, охлажденные до 318-323 К, поступают на абсорбцию акрилонитрила водой. Катализаторный раствор из емкости 7 направляют на регенерацию.

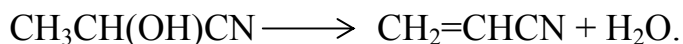
7.1.4. Получение акрилонитрила через ацетальдегид и гидроксинитрил

В этом способе в качестве сырья используется ацетальдегид. На первой стадии в результате присоединения синильной кислоты к ацетальдегиду образуется гидроксинитрил:



Реакция является высоко экзотермичной и протекает при 283-293 К и pH ~ 7-7,5 с выходом 97-98%.

На второй стадии гидроксинитрил дегидратируется с образованием акрилонитрила:

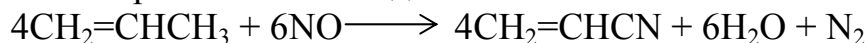


Для предотвращения обратного разложения акрилонитрила на ацетальдегид и синильную кислоту процесс осуществляют при 873-973 К и времени контакта менее 3 с.

Выход акрилонитрила составляет около 90% на ацетальдегид и 92% на синильную кислоту.

7.1.5. Получение акрилонитрила из пропилена и оксида азота

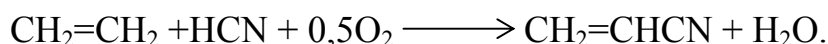
Взаимодействие пропилена с оксидом азота



протекает при атмосферном давлении и 723-823 К в присутствии катализатора на основе оксида серебра, нанесенного на оксид кремния или оксиды щелочно-земельных металлов, таллия. Выход продукта составляет 79% в расчете на пропилен. Метод реализован в промышленном масштабе фирмой "Дюпон".

7.1.6. Прямое взаимодействие этилена, синильной кислоты и кислорода

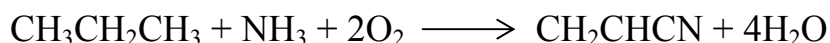
Фирмы "Асахи" (Япония) и "Дюпон" осуществили синтез акрилонитрила взаимодействием этилена, синильной кислоты и кислорода при 603-633 К над катализаторами на основе никеля или палладия, нанесенными на оксид алюминия:



Выход продукта составил ~ 90%.

7.1.7. Окислительный аммонолиз пропана

Фирмы "Монсанто" и "Пауэр Газ-АйСиАй" предложили процесс получения акрилонитрила, в котором вместо пропилена используется пропан:



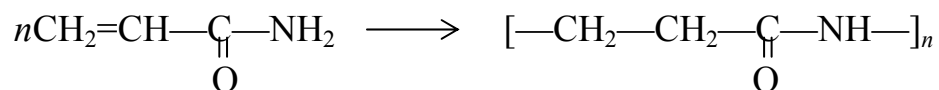
Процесс осуществляют при 753-793 К в присутствии катализатора на основе сурьмы, вольфрама, ванадия и др.

7.2. АКРИЛАМИД

Акриламид является мономером для получения полиакриламида – полимера с боковыми амидными группами. Более половины всего объема производства акриламида используют для производства полиакриламида, который применяют в целлюлозно-бумажной, горно- и нефтедобывающей, пищевой и других отраслях промышленности. Полиакриламид используют также в лакокрасочной промышленности, в производстве отделочных материалов, искусственной кожи, некоторых видов синтетических волокон.

Следует отметить, что в промышленности полиакриламид получают не из мономера, а гидролизом полиакрилонитрила.

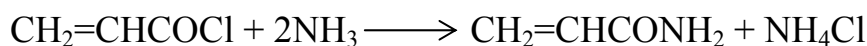
Изомеризационной полимеризацией акриламида можно синтезировать и один из наиболее простых полиамидов (полиамид-3), не нашедший, правда, широкого применения:



7.2.1. Препаративные методы получения акриламида

Акриламид $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ представляет собой белое кристаллическое вещество с т. пл. 357,5 К, d_4^{20} 1,127, n_D^{20} 1,46; хорошо растворим в воде, спиртах, ацетоне.

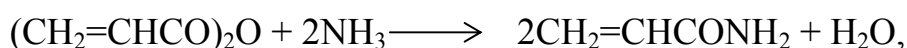
Акриламид впервые был получен Муре в 1893 г. медленным насыщением бензольного раствора хлорангидрида акриловой кислоты сухим аммиаком при 283 К:



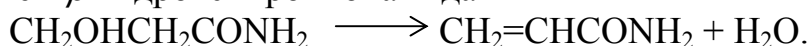
Далее раствор нагревали до кипения и отфильтровывали от выпавшего осадка хлорида аммония. При охлаждении бензольного раствора выпадал кристаллический акриламид.

Позднее были предложены другие методы синтеза.

Так, акриламид получали взаимодействием ангидрида акриловой кислоты с аммиаком в растворе дихлорэтана или хлороформа

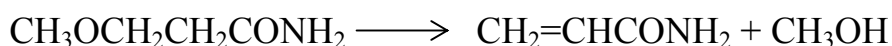


а также разложением β -гидроксипропионамида

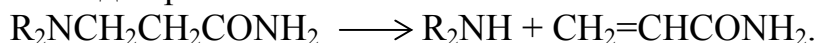


Эту реакцию проводили в присутствии безводного карбоната натрия в вакууме при температуре ~ 428 К.

Известны методы разложения β -метоксипропионамида над фосфатом лития при 523-773 К и над титаном при 498-673 К. При этом акриламид и метиловый спирт образуются согласно следующему уравнению реакции:



Акриламид и соответствующие амины можно получить также нагреванием β -аминопропионамида при 373-573 К:



При взаимодействии ацетилена, аммиака и оксида углерода в присутствии катализатора - карбонила никеля - также образуется акриламид:

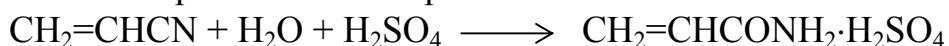


7.2.2. Промышленные методы получения акриламида

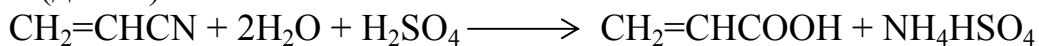
Акриламид и акриловую кислоту получают омылением акрилонитрила серной кислотой при 353-373 К. Выход акриловой кислоты зависит от продолжительности процесса омыления и концентрации серной кислоты.

Метод сернокислотного гидролиза нитрила акриловой кислоты с последующей нейтрализацией хлорида водорода или сульфата акриламида едким кали либо водным раствором щелочи впервые реализован в 1954 г. в промышленном масштабе фирмой "Америкен Цианамид" (США).

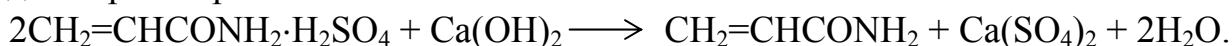
В Советском Союзе промышленный способ получения кристаллического акриламида освоен в 1961 г. По этому способу акрилонитрил омыляют моногидратом 80-85%-ной серной кислоты при 358-373 К:



Эта реакция обычно протекает с образованием небольшого количества акриловой кислоты (до 4%):



На следующей стадии происходит нейтрализация сульфата акриламида гидроксидом кальция и выделение акриламида в свободном состоянии в виде водного раствора:



Полученный при омылении акрилонитрила сульфат акриламида нейтрализуют в водной среде $\text{Ca}(\text{OH})_2$, аммиаком, карбонатом натрия или калия, а также соединениями щелочных или щелочноземельных металлов с добавлением воды или органического растворителя. Суспензию, образующуюся после нейтрализации, фильтруют с получением раствора мономера и соответствующих солей серной кислоты. Сернокислотный гидролиз акрилонитрила до акриламида успешно применялся в промышленности до 1970 г.

В процессе получения акриламида гидролизом акрилонитрила в присутствии серной кислоты для предотвращения полимеризации мономера применяют ингибиторы, например, нитробензол, нитро-*o*-крезол, дифениламин, диэтиламин, дициангидрохинон.

Наиболее перспективным является получение акриламида каталитической гидратацией акрилонитрила в акриламид в присутствии твердого катализатора - металлической меди. Медный катализатор может быть получен путем напыления меди в среде органического растворителя либо восстановлением внутрикомплексного соединения меди, нанесенного на оксид алюминия или активированный уголь.

В результате каталитической гидратации обычно получают 10%-е водные растворы акриламида. Однако для полимеризации используют более концентрированные растворы, содержащие 30-50% (мас.) акриламида. Основным способом получения концентрированных растворов является упаривание воды, которое часто проводят при одновременном контактировании раствора с потоком воздуха: кислород является ингибитором полимеризации.

7.3 АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

Акриловая (пропеновая, этиленкарбоновая) кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ - бесцветная жидкость с резким запахом; т. пл. 285-286,5 К, т. кип. 413,9-414,6 К, $d_4^{20} = 1,0511$, $n_D^{20} = 1,4224$. Растворяется в воде, спирте, CHCl_3 , бензоле. При хранении полимеризуется.

Акриловую кислоту и ее соли применяют для изготовления водорастворимых полимеров и сополимеров, которые используют в качестве аппретур, связующих, диспергаторов. Примерно половина выпускаемых эфиров акриловой кислоты – акрилатов - расходуется на производство красок для внутренних и наружных покрытий. Покрытия отличаются стойкостью к истиранию, быстро сохнут и не желтеют. Лаки на основе акрилатов применяют для окраски бытовых приборов и кузовов автомобилей методом распыления.

Значительную часть производимых акрилатов используют в текстильной промышленности. В бумажной промышленности полиакрилаты применяют для мелования бумаги и картона, а также для получения покрытий.

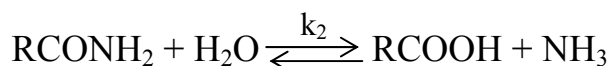
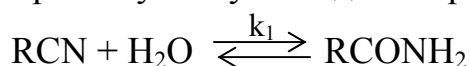
Полимеры этил-, бутил- и 2-этилгексилакрилат часто в комбинации со стиролом, винилацетатом или виниловыми эфирами являются составными частями многих клеев. Соплимеры этилакрилата и этилена представляют собой ценные эластомеры.

В промышленности реализуются следующие способы получения акриловой кислоты:

- гидролиз этиленциангидрина (этот способ особенно широко использовался в Германии и США во время Первой мировой войны);
- гидролиз акрилонитрила;
- гидрокарбоксилирование ацетиленов;
- окисление пропилена в паровой фазе с промежуточным образованием акролеина;
- гидролиз β -пропиолактона;
- окислительное карбонилирование этилена.

7.3.1. Гидролиз акрилонитрила

Гидролиз нитрилов является одним из наиболее распространенных способов синтеза карбоновых кислот. Процесс катализируется кислотами или щелочами и протекает через промежуточную стадию образования амидов:



Реакцию осуществляют в водной среде при 323-353 К. Соотношение скоростей обеих реакций зависит от строения нитрилов, природы применяемого катализатора и условий проведения гидролиза. Если $k_1 \gg k_2$, то, несмотря на избыток воды, реакцию можно остановить на стадии образования амида. При гидролизе серной кислотой соотношение $k_1:k_2$ зависит от концентрации кисло-

ты. Например, при гидролизе пропионитрила серной кислотой получают только пропионовую кислоту ($k_1:k_2 > 100$). С увеличением концентрации кислоты скорости обеих реакций становятся соизмеримыми. При обработке многих нитрилов 50%-ной и более разбавленной серной кислотой, как правило, получают карбоновые кислоты. При взаимодействии нитрилов с более концентрированными кислотами реакция часто прекращается на стадии образования амида.

Таким образом, применение высококонцентрированных минеральных кислот способствует получению амида, а в области низких концентраций кислот ($k_2 \gg k_1$) образуются карбоновые кислоты.

При получении акриловой кислоты сернокислотным гидролизом процесс проводят в две стадии: сначала синтезируют сульфат акриламида, а затем сульфат акриламида омыляют с выделением акриловой кислоты.

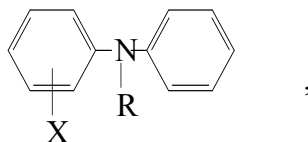
После термообработки смеси, полученной гидролизом сульфата акриламида водой, акриловую кислоту отгоняют при пониженном давлении. Однако при этом вследствие полимеризации кислоты в паровой фазе ее значительное количество теряется. Выделение кислоты из смеси после гидролиза сульфата акриламида может быть осуществлено отгонкой вместе с органическим растворителем, добавленным в гидролизованную реакционную смесь. При этом смесь паров поступает в конденсатор, в который подают дополнительное количество воды. Образующаяся смесь разделяется на слой органического растворителя и слой водного раствора кислоты, концентрация которого регулируется количеством добавленной воды. В качестве растворителей могут использоваться о-, м-, п-крезолы, нафтол и масляные фракции керосина.

Побочные реакции при гидролизе акрилонитрила. При сернокислотном гидролизе акрилонитрила, наряду с основной реакцией образования сульфата акриламида, протекают побочные реакции, приводящие к образованию сульфата амида пропионовой кислоты, акриловой кислоты и др. Этерификацию проводят в реакторе с мешалкой, изготовленном из антикоррозионного материала - стекла, керамики, эмалированных материалов, политетрафторэтилена. На стадии этерификации в качестве побочных продуктов образуются алкили и алкоксиалкилпропионаты, диалкиловый эфир, сульфат аммония. На стадии этерификации сульфата акриламида в кислой среде возможна реакция дегидратации спирта с образованием простого эфира, который при контакте с воздухом легко превращается в пероксидные соединения, являющиеся активными инициаторами полимеризации.

Ингибиторы полимеризации акриловой кислоты. При очистке акриловой кислоты ректификацией она полимеризуется, и это происходит значительно быстрее в газовой фазе, чем в жидкой, так как обычно применяемые при синтезе ингибиторы полимеризации – гидрохинон, метилгидрохинон, фенотиазин, метиленовый голубой и другие - в газовой фазе содержатся в меньшем количестве, чем необходимо для стабилизации кислоты. Образующийся полимер акриловой кислоты, не растворимый в кислоте и других растворителях, быстро

заполняет дистилляционную колонну, и непрерывный процесс становится невозможным.

Для предотвращения полимеризации кислоты при дистилляции добавляют различные ингибиторы полимеризации, например гидрохинон, фенол или его производные и кислород, дифениламин или его производные общей формулы

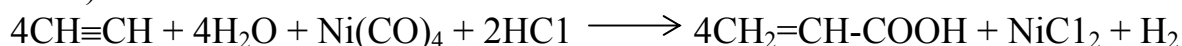


где X = H, NaI, Alk, Ph; R = H, Alk, O.

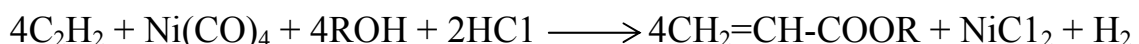
В качестве ингибитора полимеризации при перегонке акриловой кислоты может быть использован и хлорид аммония, 1%-ный раствор которого подается в верхнюю часть дистилляционной колонны. Во избежание образования полимера на поверхности аппаратов из стали при перегонке акриловой кислоты их покрывают политетрафторэтиленом, который наносят на поверхность испарителя в виде пленки.

7.3.2. Гидрокарбосилирование ацетилена

Акриловую кислоту или ее эфиры можно получать взаимодействием ацетилена с тетракарбонил никеля (источник оксида углерода) в присутствии воды или другого донора протонов (спирты, меркаптаны, амины, органические кислоты):



Если вместо воды использовать одноатомный спирт, образуется эфир акриловой кислоты:



Реакцию осуществляют при 313 К, атмосферном давлении и соотношении ацетилен:СО, равном 1:1, в присутствии в качестве катализатора тетракарбила никеля.

Недостатком этого способа является использование взрывоопасного ацетилена.

7.3.3. Парофазное окисление пропилена

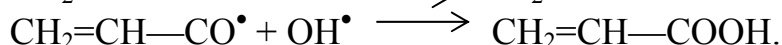
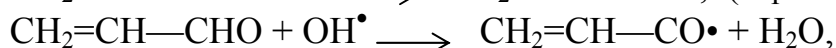
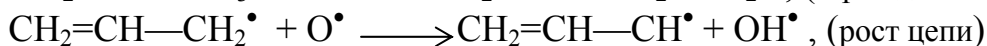
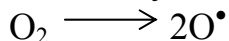
Процесс парофазного окисления пропилена является основным промышленным способом получения акриловой кислоты. Получение акриловой кислоты окислением пропилена в газовой фазе через промежуточное образование акролеина реализуется в две стадии:





На первой стадии проводят окисление пропилена, а на второй – окисление акролеина.

Окисление пропилена. Окисление пропилена протекает по радикальноцепному механизму и включает следующие стадии:

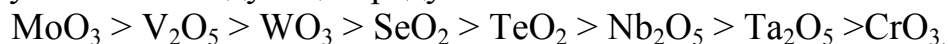


В процессе окисления образуются побочные продукты, которые являются следствием протекания реакций парциального или полного окисления пропилена (ацетальдегид, уксусная кислота, CO, CO₂) и реакции полимеризации. Повышению выхода акролеина и акриловой кислоты и, соответственно, подавлению побочных реакций благоприятствуют низкие температуры: 673-773 К. Понижение температуры реакции возможно при использовании высокоселективных катализаторов.

Окисление пропилена осуществляют при 573-623, давлении 0,1-0,3 МПа и добавлении водяного пара на катализаторах, содержащих оксиды висмута, кобальта, никеля, железа, олова и др. Мольное соотношение вода:пропилен поддерживается на уровне 4-5, а мольное соотношение кислород: пропилен - ~ 2. Пар и азот уменьшают не только возможность перегревов, но и риск создания взрывоопасных ситуаций. Эти газы способствуют также повышению активности катализатора, облегчая десорбцию продуктов реакции, и увеличению продолжительности стабильной работы до 24 мес. Степень конверсии пропилена за один проход составляет 90-95% и выход акролеина и акриловой кислоты – 80-90%.

Окисление акролеина. Окисление акролеина осуществляют в гетерогенно-каталитическом варианте на катализаторах, полученных на основе смешанных оксидов молибдена и ванадия, модифицированных оксидами вольфрама, хрома, меди, теллура, мышьяка и др.

Активность различных оксидов в процессе каталитического окисления акролеина убывает в следующем ряду:



Для каталитического окисления применяют только катализаторы с электроотрицательностью выше 2,93. Неактивные оксиды Co₂O₃ и PbO₂ приобретают активность в результате введения H₃PO₄. Активирующим воздействием обладают сильноэлектроотрицательные добавки: H₃PO₄, H₂SO₄, MoO₃, H₃BO₃, TeO₂. Самым эффективным катализатором окисления акролеина является MoO₃.

Процесс проводят при 523-553 К и давлении 0,1-0,2 МПа в присутствии водяного пара при мольном соотношении вода:акролеин, равном 2: 1. Степень конверсии за один проход составляет 95-97%, выход акриловой кислоты - более 90% в расчете на акролеин.

Технология получения акриловой кислоты окислением пропилена вначале была разработана фирмой "Дистиллерс", а позднее концернами БАСФ, "Сохио", "Тойо Сода", "Юнион карбайд", "Джапан Каталитик".

В промышленности акриловую кислоту получают двухстадийным способом окисления пропилена через акролеин без разделения и очистки образующегося на первой стадии акролеина.

Одной из наиболее совершенных технологий является процесс, разработанный фирмой "Ниппон Шокубай" (Япония). Принципиальная технологическая схема этого процесса представлена на рис. 7.4.

Процесс осуществляют в двух последовательных контактных аппаратах 1 и 2 с неподвижными слоями катализаторов. Смесь пропилена, водяного пара и воздуха, в которой концентрация пропилена составляет 4-7% (об.), а концентрация пара – 20-50% (об.), подается в теплообменник для подогрева, а затем в первый контактный аппарат 1.

Пропилен при 573-673 К окисляется преимущественно в акролеин. Реакционные газы без разделения поступают во второй контактный аппарат 2, в котором при 473-573 К происходит окисление акролеина в акриловую кислоту.

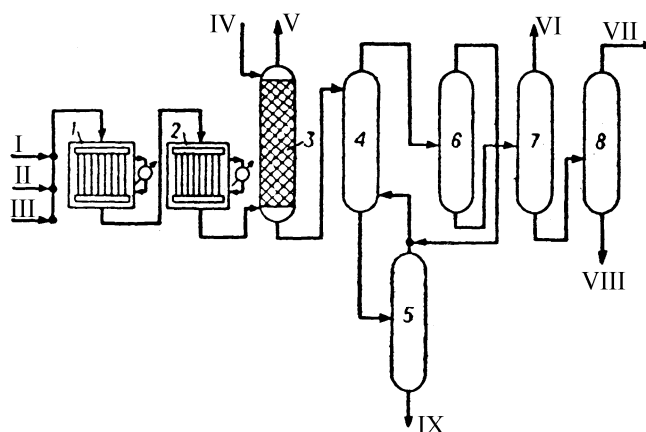


Рис. 7.4. Принципиальная технологическая схема получения акриловой кислоты (по методу фирмы "Ниппон Шокубай")

1, 2 – контактные аппараты; 3 – скруббер; 4 – экстракционная колонна; 5 – колонна регенерации растворителя; 6- 8 – ректификационные колонны.

Потоки: I – пропилен; II – водяной пар; III – воздух; IV – вода; V – отходящие газы; VI – уксусная кислота; VII – акриловая кислота; VIII – полимеры; IX – сточные воды.

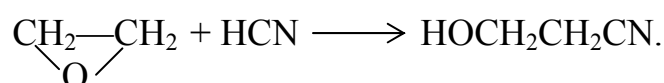
Из контактного аппарата 2 реакционные газы поступают в скруббер 3 для улавливания акриловой кислоты и других, растворимых в воде, продуктов реакции. Акриловую кислоту из 20-30%-го водного раствора извлекают экстракцией в

колонне 4. После отгонки растворителя получают акриловую кислоту – сырец, которую очищают от примесей ректификацией в колоннах 6-8. Чистота акриловой кислоты не менее 98,5% (мас).

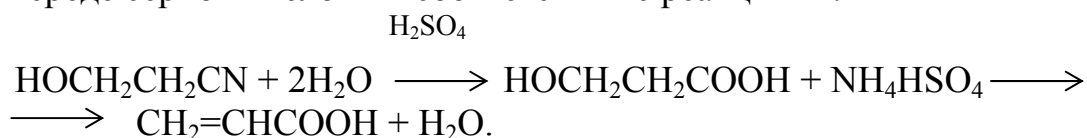
Процессы фирм "Юнион Карбайд", "Тойо Сода" и "Мицубиси" также являются двухстадийными. Основные различия заключаются в типе применяемых катализаторов. Например, фирма "Юнион Карбайд" на первой стадии использует молибденокобальтовый катализатор.

7.3.4. Гидролиз этиленциангидрина

Один из вариантов получения акриловой кислоты базируется на взаимодействии этиленоксида с циангидрином с образованием этиленциангидрина:



Последующий гидролиз этиленциангидрина до акриловой кислоты осуществляют в среде серной кислоты в соответствии с реакциями:

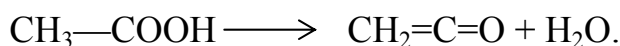


Общий выход акриловой кислоты не превышает 60-70%.

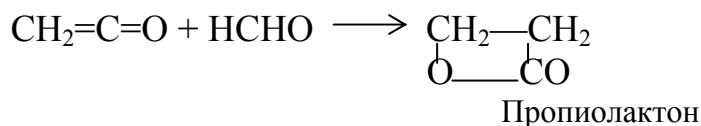
Этот метод разработан фирмой "Юнион Карбайд". Однако он не получил промышленного развития: последняя действовавшая установка по этому методу была остановлена в 1971 г.

7.3.5. Гидролиз β -пропиолактона

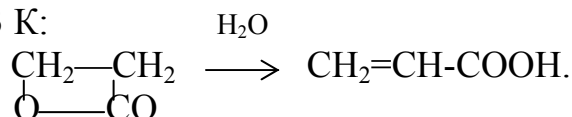
По этому способу на первой стадии из уксусной кислоты получают кетен:



На второй стадии проводят взаимодействие кетена с формальдегидом в присутствии хлорида алюминия или хлорида цинка в растворе ацетона или метанола:



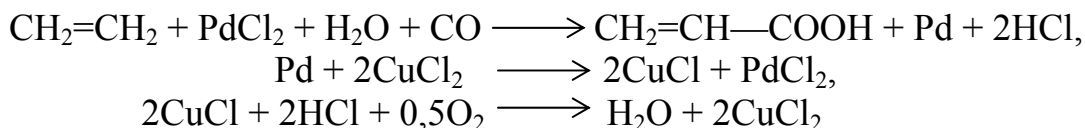
Далее β -пропиолактон гидролизуют водой сначала при 373-423 К, а затем при 533 К:



Фирма "Селаниз" осуществляет гидролиз лактона через промежуточную стадию его полимеризации при 323 К под вакуумом в присутствии фосфорной кислоты.

7.3.6. Окислительное карбонилирование этилена

Процесс, разработанный фирмой "Юнион Ойл", осуществляется в жидкой фазе при 408-423 К и давлении 7,5 МПа в присутствии каталитической системы хлоридов палладия и меди. При этом протекают следующие реакции:



Каталитическая система содержит в качестве добавок хлориды лития, натрия, рения и др. В качестве побочного продукта образуется 2-ацетоксипропионовая кислота, используемая как растворитель:



Эту кислоту можно термически разложить на уксусную, винилацетат, ацетальдегид, акриловую и пропионовую кислоты, диоксид углерода.

7.4. МЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

Метакриловая кислота (2-метилпропеновая кислота) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ – бесцветная жидкость с резким запахом; т. пл. 289 К, т. кип. 435-436 К. Растворима в воде, спиртах, эфирах, углеводородах. При хранении она полимеризуется, ингибитор полимеризации – метиловый эфир гидрохинона.

Метакриловые мономеры известны в промышленности уже около 70 лет, но расширение их производства тормозилось высокой стоимостью и трудоемкостью применяемых методов получения. Однако в связи с необходимостью утилизации дешевой синильной кислоты, образующейся в значительных количествах в качестве побочного продукта в производстве акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена, мощности по производству метакриловых мономеров значительно увеличились.

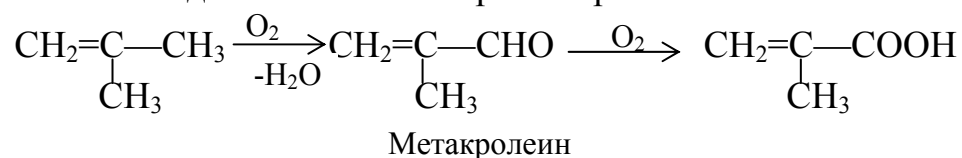
В настоящее время метакриловую кислоту и метилметакрилат получают в промышленности через промежуточное образование ацетонциангидрина. Этот метод был разработан английской фирмой "АйСиАй" еще в 1937 г. и в течение всего периода эксплуатации непрерывно совершенствовался.

Недостатки ацетонциангидринного способа стимулируют постоянный поиск новых промышленных способов получения метакриловой кислоты и метакрилатов с использованием других видов сырья, например изобутилена.

Синтез метакриловой кислоты газофазным окислением изобутилена осуществляют в две стадии: сначала изобутилен окисляют до метакролеина, который затем окисляют непосредственно в метакриловую кислоту.

7.4.1. Газофазное окисление изобутилена

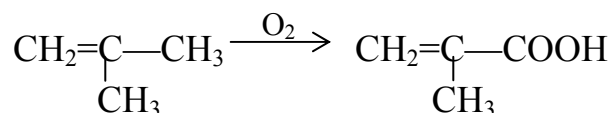
Газофазное окисление изобутилена до метакролеина осуществляют над смешанными оксидными катализаторами при 573-723 К:



Как правило, катализаторы промотируют щелочными или щелочноземельными металлами, а также соединениями сурьмы и олова. Например, в процессе фирмы "Сумитомо" на катализаторе состава $\text{Mo}_{12}\text{Co}_4\text{V}_1\text{Ni}_{4,5}\text{Fe}_1\text{Te}_{0,6}\text{P}_{0,1}\text{O}_{48,6}$ при 435 К и мольном соотношении изобутилен:кислород:азот, равном 1:3:27, выход метакролеина составил 88% при селективности 79% и степени конверсии 99%. Практически все катализаторы окисления изобутилена в метакролеин являются оксидными полиметаллическими системами и содержат, как правило, в своем составе оксид молибдена. Из других элементов, входящих в большинство запатентованных катализаторов окисления изобутилена, следует отметить ванадий, сурьму, теллур, висмут, железо, кобальт, таллий, никель и др. Эти катализаторы обеспечивают конверсию изобутилена на уровне 90-98% и селективность окисления-75-90%.

7.4.2. Окисление метакролеина

Синтез метакриловой кислоты окислением метакролеина может быть осуществлен в газовой или жидкой фазе в присутствии катализатора:



Основной проблемой при разработке этого процесса является поиск активного, селективного и стабильного катализатора. Эта задача может быть решена двумя способами: использованием на стадии окисления метакролеина активных катализаторов окисления акролеина и применением новых катализаторов окисления метакролеина.

Более высокая реакционная способность изобутилена по сравнению с пропиленом создает значительные сложности при проведении высокоселектив-

ного процесса окисления. Метакролеин также легко подвергается окислению, но селективное его окисление в метакриловую кислоту представляет достаточно сложную задачу.

7.4.3. Газофазное окисление метакролеина

Для окисления метакролеина используют преимущественно катализаторы на основе фосфорномолибденовой кислоты с добавкой соединений щелочных или щелочноземельных металлов, таллия, сурьмы, и др. Эти катализаторы обеспечивают конверсию метакролеина на уровне 80-90% и селективность окисления в метакриловую кислоту 75-90%. Процесс реализован фирмой "Асахи рапаси" (Япония). Окисление осуществляют в трубчатых реакторах специальной конструкции во избежание смешения метакролеина с кислородом до зоны катализатора, поскольку при температуре выше 593 К происходит автоокисление в отсутствие катализатора. Процесс проводят при 623-673 К. В качестве катализаторов окисления метакролеина могут быть использованы соединения на основе молибдена и фосфора, молибдена и теллура, молибдена и никеля. Степень конверсии метакролеина составляет 95% при селективности по метакриловой кислоте 95-97%.

7.5. АКРИЛАТЫ

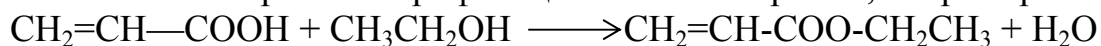
Эфиры акриловой кислоты – акрилаты – получают в основном следующими способами:

- этерификация акриловой кислоты;
- переэтерификация;
- получение из этиленциангидрина;
- реакция Реппе на основе ацетилена, оксида углерода и спирта;
- конденсация кетена с формальдегидом;
- гидролиз акрилонитрила и этерификация полученного продукта.

7.5.1. Получение акрилатов этерификацией акриловой метакриловой кислот

Этерификация спиртами в присутствии серной кислоты

Одним из основных методов получения эфиров акриловой и метакриловой кислот является прямая этерификация кислот спиртами, например:



$$\Delta H_{298} = 35 \text{ кДж/моль}$$

В отсутствие катализатора этерификация обычно протекает очень медленно, поэтому в большинстве случаев процесс осуществляют каталитически. В качестве катализаторов применяют кислоты, ионообменные смолы, соли, окси-

ды и др. Реакцию можно проводить в жидкой или паровой фазе при повышенных температуре и давлении.

Роль кислого катализатора заключается в активации карбонильной группы кислоты. При взаимодействии протона катализатора с карбонильным кислородом кислоты полярность ее карбонильной группы возрастает. Углерод с пониженной электронной плотностью притягивает электроны атома кислорода из ОН-группы, из-за чего атом водорода кислоты легче отщепляется. Поэтому молекула карбоновой кислоты становится более реакционноспособной. Поскольку взаимодействие кислот со спиртами каталитически ускоряется ионами водорода, то каждая карбоновая кислота является катализатором собственной этерификации, т.е. эта реакция является автокаталитической.

Этерификацию акриловых кислот спиртами проводят в жидкой фазе, под вакуумом (остаточное давление 20-100 кПа) при 343-373 К.

Использование серной кислоты в качестве катализатора этерификации имеет ряд недостатков с точки зрения как технологии, так и гигиены труда. Например, серная кислота вызывает дегидратацию спиртов до олефинов, способствует образованию простых эфиров из спиртов, сульфатирует ненасыщенные соединения, приводит к осмолению и обугливанню органических соединений. В результате достижение количественного выхода сложных эфиров в присутствии серной кислоты сильно затруднено.

Для снижения побочных реакций вместе с серной кислотой предложено вводить антиоксиданты, например, 2,4-димел-6-*трет*-бутилфенол, 2,5-ди-*трет*-бутилгидрохинон или пероксиды, которые одновременно сокращают и продолжительность реакции.

Этерификация спиртами в присутствии ионообменных смол

Эффективными гетерогенными катализаторами этерификации акриловой и метакриловой кислот являются ионообменные смолы. Скорость реакции в присутствии катионных ионообменных смол - сложная функция многих параметров, влияние которых иногда не симбатно. Например, с повышением температуры уменьшается сорбционная емкость смол, от которой зависит концентрация реагирующих веществ внутри частицы смолы. Для этерификации карбоновых кислот используют, например, отечественные катиониты КУ-1, КУ-2, КУ-2/8 и другие сульфокатиониты. Реакцию осуществляют в реакторе трубчатого типа при 373-408 К.

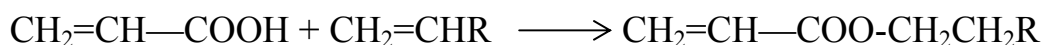
В связи с ограниченной термостойкостью катионитов (423-453 К) в органических средах процесс проводят под давлением около 0,78-1,18 кПа, что способствует повышению выхода эфира до 90%.

Преимущества ионообменных смол по сравнению с гомогенными катализаторами заключаются в легкости отделения реакционной массы от катализатора, селективности действия ионитов, т.е. в образовании эфиров с высоким вы-

ходом и хорошим качеством. Кроме того, при применении ионитов не требуется отмывки продукта и исключается или уменьшается коррозия аппаратуры.

Этерификация олефинами

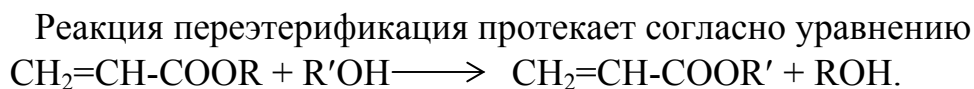
По этому методу в промышленности эфиры акриловой и метакриловой кислот получают в результате взаимодействия свободной кислоты с олефинами согласно схеме:



Этерификация кислот олефинами имеет преимущества по сравнению с этерификацией кислот спиртами: исключается стадия получения спиртов из олефинов; катализаторы процесса этерификации являются более эффективными; отсутствует необходимость отделения воды; при большом избытке олефина получается эфир высокой степени чистоты.

7.5.2. Получение акрилатов переэтерификацией

Переэтерификация является одним из основных методов синтеза одних эфиров с помощью других в присутствии катализатора, в качестве которого применяются кислые и основные катализаторы, алкоголяты и феноляты щелочных или щелочноземельных металлов, соединения титана, галлия и ионнообменные смолы.



Переэтерификация в присутствии кислотных катализаторов

Поскольку кислотные катализаторы в реакции переэтерификации несколько более эффективны, чем щелочные, то обычно для этой цели применяют серную кислоту. Именно таким образом реализованы реакции переэтерификации метилметакрилата гексиловым, н-цетиловым, н-дециловым и другими спиртами.

На процесс переэтерификации влияют такие факторы, как мольное соотношение исходных реагентов, продолжительность реакции, природа и количество катализатора и ингибитора, температура реакции. Процесс проводят при избытке исходного эфира. По мере проведения реакции удаляют азеотропную смесь выделившегося спирта и исходного эфира, а оставшийся исходный эфир удаляют под вакуумом. В качестве ингибитора полимеризации используют преимущественно гидрохинон, а также фенол, серу, β-нафтол, п-гидроксидифениламин, N,N-ди-2-(1,4-нафтохинонил)-п-фенилендиамин. Полученные эфиры необходимо отмыть от катализатора и ингибитора, что затрудняется образованием стойких эмульсий, препятствующих разделению фаз.

Переэтерификация в присутствии ионообменных смол

При использовании кислотных катализаторов переэтерификации применяется кислотостойкая аппаратура. Для удаления катализаторов из продуктов реакции смесь нейтрализуют и промывают, что приводит к усложнению процесса и образованию большого количества сточных вод. Применение ионообменных смол в качестве катализаторов устраняет эти недостатки.

В промышленности реализованы процессы переэтерификации метилакрилата бутанолом с получением бутилакрилата, выход которого достигает 93% (в расчете на спирт), метилметакрилата гептиловым и нониловым спиртами. В качестве катализатора используют отечественный катионит КУ-2/8 или другие аналогичные сульфокатиониты.

Переэтерификация в присутствии других катализаторов

Фирма "Калифорния Рисерч Ко"(США) запатентовала процесс получения алкиловых эфиров метакриловой кислоты переэтерификацией метилметакрилата спиртом в присутствии метилата натрия.

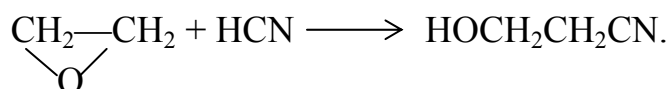
Однако алкоголяты щелочных металлов с высокой реакционной способностью катализируют в условиях переэтерификации и ряд побочных реакций: присоединение спирта по двойной связи, осмоление реагентов, омыление метакрилового спирта с образованием метакрилата натрия, полимеризацию исходных и конечных продуктов. Работа с алкоголятами щелочных металлов в связи с их огне- и взрывоопасностью требует особых мер предосторожности, что осложняет их применение в промышленности.

Предлагается также использовать в качестве катализаторов алкоголяты щелочноземельных металлов. По своей активности они не уступают алкоголятам щелочных металлов и в то же время вследствие меньшей реакционной способности не вызывают осмоления и окрашивания реакционной смеси.

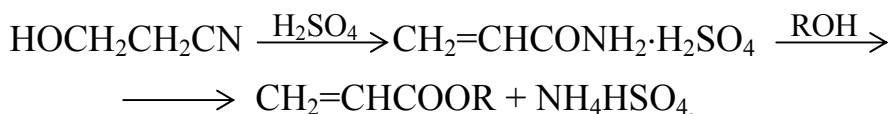
7.5.3. Получение акрилатов из этиленциангидрина

Процесс получения акрилатов из этиленциангидрина осуществляют в две стадии.

На первой стадии получают этиленциангидрин из этиленоксида и синильной кислоты:



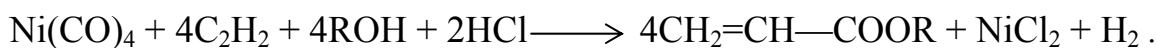
На второй стадии циангидрин подвергают гидролизу и переэтерификации в присутствии серной кислоты и спирта:



Реакции протекают в жидкой фазе одновременно при атмосферном давлении, температуре ~ 423 К и мольном соотношении циангидрин:спирт: кислота, равном 1:2:2. Выход акрилата достигает 80% в пересчете на циангидрин.

7.5.4. Получение акрилатов из ацетиленов по реакции Реппе

Ацетилен, оксид углерода и спирты взаимодействуют по реакции Реппе, в которой карбонил никеля, используемый в стехиометрических количествах, "поставляет" необходимый оксид углерода:



При этом карбонил никеля вступает в реакцию в полукаталитических количествах (процесс фирмы "Ром и Хаас") или каталитических (процесс фирмы БАСФ). Если карбонил никеля вступает в реакцию в стехиометрических количествах, то процесс происходит по радикально-цепному механизму. Он является автокаталитическим, протекает с высокой скоростью и обычно осуществляется при 298-343 К и атмосферном давлении.

Реакция сильно экзотермична: тепловой эффект получения этилакрилата составляет $\Delta H_{295} = -250$ кДж/моль.

Процесс фирмы БАСФ

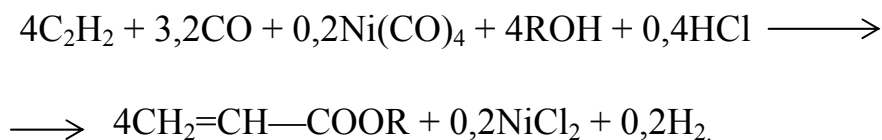
В процессе фирмы БАСФ карбонил никеля используют в каталитических количествах, поэтому реакция осуществляется в жидкой фазе в относительно жестких условиях (температура 423-573 К, давление 3-20 МПа):



Процесс осуществляют в две стадии: на первой стадии получают акриловую кислоту, а на второй - ее этерифицируют в эфир на отдельной установке.

Процесс фирмы "Ром и Хаас"

В этом процессе стехиометрические и каталитические реакции протекают параллельно. Источником оксида углерода является вводимый в реакцию газобразный оксид углерода, и оксид углерода, "поставляемый" из карбонила никеля. Реакция протекает по схеме:

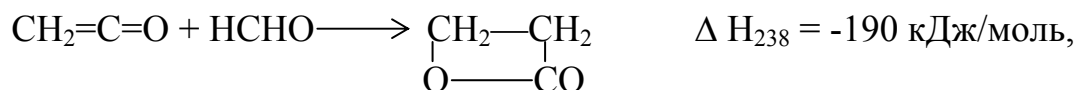


Процесс протекает в стационарном режиме при 303-323 К, атмосферном давлении и мольном соотношении ацетилен и СО, равном 1:1, в реакторе с мешалкой и циркуляцией теплоносителя для отвода тепла реакции. Для уменьшения вязкости реакционной массы используют избыток спирта.

Выходящая из реактора жидкость охлаждается, подвергается экстракции непрореагировавшим спиртом. Рафинат нейтрализуют карбонатом натрия для удаления образовавшихся кислот, затем разгоняют на трех колоннах, работающих под вакуумом в присутствии ингибитора полимеризации.

7.5.5. Получение акрилатов из кетена и формальдегида

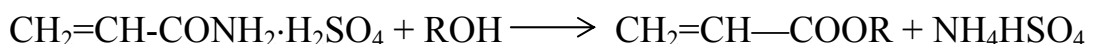
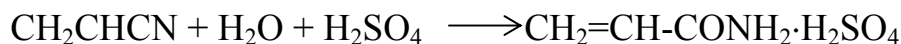
Этот способ был предложен фирмами "Селаниз" и "Гудрич" (США). В основе способа лежат следующие реакции:



В настоящее время этот процесс не получил пока промышленного развития.

7.5.6. Получение акрилатов из акрилонитрила

Этот метод основан на кислотном гидролизе акрилонитрила в акриламид-сульфат с последующей этерификацией в акрилат в присутствии спирта:



Реакция протекает при атмосферном давлении при температуре около 423 К в присутствии серной кислоты в аппарате с мешалкой. Степень конверсии акрилонитрила превышает 95-97%. Полученный на выходе продукт этерифицируется при 433-453 К и атмосферном давлении в колонне с насадкой.

Общий выход акрилатов в расчете на акрилонитрил составляет 85-90%.

7.6. МЕТАКРИЛАТЫ

Метилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOCH}_3$ является мономером для получения важнейшего полимера – полиметилметакрилата, который используется для производства изделий бытового и технического назначения. Термопластичный гомополимер (органическое стекло) применяется как конструкционный материал в машиностроении (фонари, шкалы, световые отражатели, авиационные стекла и др.), приборостроении (линзы, призмы, шкалы), в лазерной технике, для изготовления изделий народного потребления (посуда, канцелярские принадлежности, пуговицы и др.), светотехнических изделий (светильники, вывески и т.д.). Суспензии полиметилметакрилата используют в производстве самоотверждающихся пластмасс (зубные протезы, штампы, литейные модели, абразивный инструмент и прочие изделия). Дисперсии полиметилметакрилата применяют как лаки для изготовления кузовов автомобилей, для отделки тканей, волокон, бумаги, кож. Растворы полиметилметакрилата используют в качестве клеевых композиций. Мировое производство метилметакрилата составляет более 1,7 млн. т/год.

Метилметакрилат и другие метакрилаты производят в промышленности более 60 лет. Расширение производства и потребления метакриловых мономеров тормозилось высокой стоимостью ацетонциангидрина и ограниченностью ресурсов синильной кислоты.

В последние годы технология производства метакриловых мономеров значительно обновилась. Помимо ацетонциангидринного процесса разработаны еще четыре способа, базирующихся на этилене, пропилене, изобутилене и изобутане.

В настоящее время наибольшее распространение получили два промышленных способа синтеза метилметакрилата:

- ацетонциангидринный, основанный на реакции ацетона и циангидрина;
- процесс, основанный на получении *трет*-бутилового спирта и затем метакролеина.

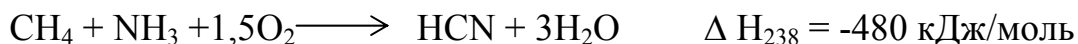
7.6.1. Получение метилметакрилата из ацетона и циангидрина

Этот метод был разработан английской фирмой "АйСиАй" в 1937 г. Процесс получения метилметакрилата осуществляют в четыре стадии: получение циангидрина; конденсация ацетона и циангидрина до ацетонциангидрина; получение сульфата метакриламида в среде кислоты; гидролиз или этерификация сульфата метакриламида до кислоты или эфира.

Синтез циангидрина (синильная кислота)

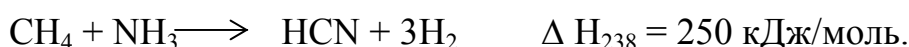
Как уже отмечалось, циангидрин образуется в качестве побочного продукта в производстве акрилонитрила. Однако циангидрин может быть получен и прямым синтезом из метана или пропана.

Процесс Андрусова. Процесс заключается в окислительном аммонолизе метана в присутствии воздуха:



Реакция протекает при 1373-1473 К и соотношении воздух: метан:аммиак, равном 5:1:1, на платинорениевом катализаторе. В результате реакции получается газовый поток, содержащий ~ 6-8% (об.) HCN. Поток быстро охлаждают до 673 К, чтобы избежать протекания вторичных процессов. Синильная кислота образуется с выходом 80%.

Процесс фирмы "БМА – Блаузойре Метан Аммиак". Циангидрин можно получать также и в отсутствие кислорода:



Эта эндотермическая реакция протекает на платиновом катализаторе, нанесенном на оксид алюминия, при 1473-1573 К. Концентрация синильной кислоты в потоке достигает 20%, что облегчает ее выделение из газа. Выход синильной кислоты составляет 85%.

Процесс фирмы "Флуомик де Дегусса". В качестве сырья в этом процессе используется пропан:



Реакция протекает в отсутствие катализатора при 1773 К над "кипящим слоем" нефтяного кокса. Выход синильной кислоты на пропан и аммиак составляет 85-90%.

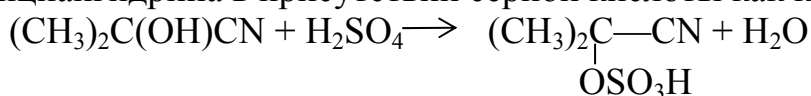
Конденсация ацетона и циангидрина

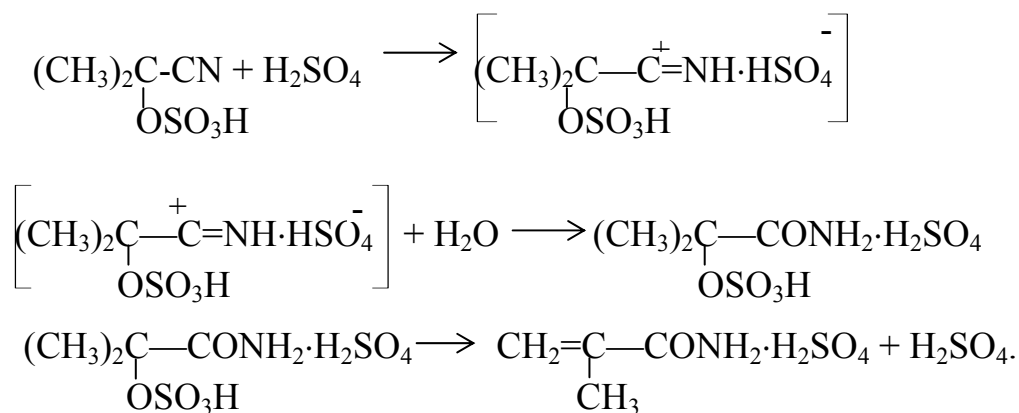
Реакция конденсации ацетона и циангидрина

$$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{HCN} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{—CN} \quad \Delta H_{238} = -45 \text{ кДж/моль}$$
 протекает с небольшим экзотермическим эффектом. В качестве катализатора используют щелочные соединения (едкий натр, гидроксид бария, фосфат кальция и др.) на силикагеле. Процесс осуществляют в жидкой фазе при 298-313 К, атмосферном давлении и мольном соотношении HCN:ацетон, равном 0,7-1,1. Конверсия синильной кислоты достигается практически полная. Выход целевого продукта в расчете на исходные реагенты составляет 90%.

Синтез сульфата метакриламида

Получение сульфата метакриламида осуществляется двухстадийным гидролизом ацетонциангидрина в присутствии серной кислоты как катализатора:





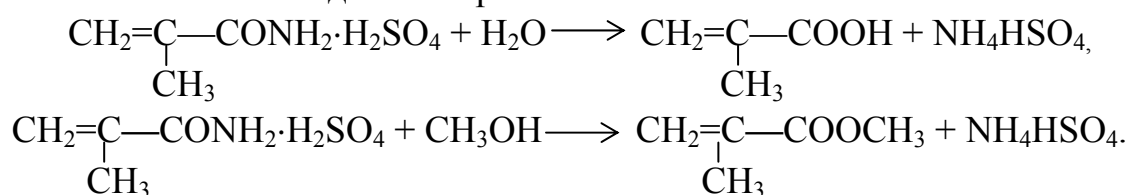
Во избежание образования α -гидроксиамидов, которые труднее превращают в сульфаты метакриламида, на первой стадии гидролиза используют безводные реагенты. Реакцию проводят в жидкой фазе при атмосферном давлении и температуре 353-383 К в начале реакции с последующим ее повышением до 398-418 К в присутствии 98%-й серной кислоты.

Время пребывания реагентов в зоне реакции 1 ч. В реакционной зоне поддерживается соотношение серная кислота : циангидрин, равное 1,5:2. Выход сульфата метакриламида составляет 95-98%. В качестве побочных продуктов образуются оксид углерода и ацетодисульфокислота.

Спонтанную полимеризацию можно избежать, вводя в реакционную смесь ингибиторы : фенол, фенолтриазин и др.

Гидролиз или этерификация сульфата метакриламида

Гидролиз или этерификацию сульфата метакриламида проводят с применением соответственно воды и спирта – метанола:



Реакцию осуществляют при 353-383 К и атмосферном давлении в избытке метанола. По другому варианту процесс осуществляют при 373-423 К, под давлением 0,8 МПа, времени пребывания ~ 1 ч в избытке серной кислоты при максимальном содержании воды в реакционной смеси 0,02%. Выход метилметакрилата составляет 90% на ацетонциангидрин и 80-90% - на метанол. Основными побочными продуктами являются диметиловый эфир, метилформиат, ацетон, α -изомасляная кислота, метил- α -гидроксиизобутират и метил- β -метоксиизобутират. В реакционную смесь вводят также ингибиторы полимеризации.

Промышленная реализация процесса

Промышленный метод получения метакриловых мономеров был реализован фирмой "АйСиАй", а затем улучшен фирмами "Дюпон", "Ром и Хаас" и др. Большой вклад в модернизацию этого метода внесли фирмы "Асахи", "Мицубиси", "Монтедисон", "Норсолор" и др.

Превращение ацетонциангидрина проводят в две стадии.

На первой - ацетонциангидрин взаимодействует с серной кислотой с образованием метакриламида (см. выше). Процесс осуществляется в серии реакторов с мешалкой при 403-423 К и давлении 0,7-0,8 МПа. Далее реакцию смесь охлаждают до 333 К и дросселируют для выделения оксида углерода, синильной кислоты, ацетона и др.

Затем, на второй стадии, проводят этерификацию амида водным метанолом (во избежание образования диметилового эфира). Побочными продуктами наряду с диметиловым эфиром являются α -гидроксиизомасляная кислота и ее эфир, которые получают при гидролизе и этерификации не полностью дегидратированного ацетонциангидрина.

Принципиальная технологическая схема производства метилметакрилата представлена на рис. 7.5.

Серная кислота из емкости 1 подается в реактор-дегидрататор 4 первой стадии, снабженный мешалкой. Туда же из емкости 2 подают ацетонциангидрин. После полной загрузки ацетонциангидрина реакцию массу нагревают до 398 К для полного завершения процесса. Затем реактор охлаждают до температуры 353-363 К и реакцию смесь подают на следующую стадию.

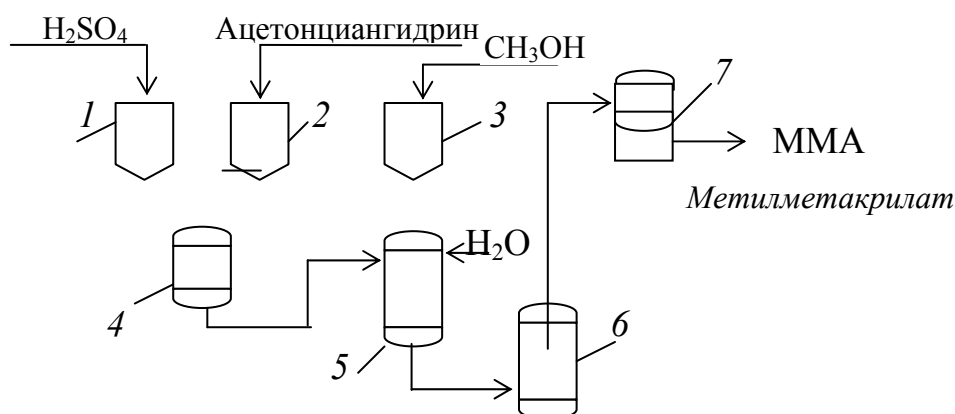


Рис. 7.5. Принципиальная технологическая схема получения метилметакрилата

1 - емкость с серной кислотой; 2 - емкость с ацетонциангидрином; 3 - емкость с метанолом; 4 - реактор-дегидрататор; 5 - реактор-эфиризатор; 6 - перегонный куб; 7 - конденсатор.

Этерификацию проводят в реакторе эфиризаторе 5 периодического действия, в который загружают реакцию массу из дегидрататора 4, метанол из емкости 3 и воду с небольшим содержанием гидрохинона для предотвращения полимеризации эфира. По окончании реакции этерификации содержимое эфи-

ризатора подают в перегонный куб 6 и отгоняют эфир вместе с непрореагировавшим метанолом и парами воды. Пары конденсируются в конденсаторе 7. Далее смесь поступает в систему выделения метилметакрилата.

Растворы бисульфата, сульфата аммония и серной кислоты можно использовать для получения удобрений либо превращать их в концентрированную серную кислоту. Для этого потоки сжигают в струе метана и воздуха при температуре ~ 1273 К и давлении 1 МПа. Сернистый ангидрид, содержащийся в потоке после охлаждения, сначала превращают в серный ангидрид пропуская над катализатором на основе оксида ванадия, а затем в серную кислоту взаимодействием с водой.

7.6.2. Получение метилметакрилата из трет-бутилового спирта

трет-Бутиловый спирт в промышленности получают двумя путями: как побочный продукт при производстве пропиленоксида, а также гидропероксидированием изобутана и гидратацией изобутенов, содержащихся во фракции C_4 каталитического крекинга. Последний способ используется фирмами "Мицубиси Рэйон" и "Ниппон Шокубай" для производства метилметакрилата.

Процесс превращения *трет*-бутилового спирта в метилметакрилат проводят в три стадии.

Окисление трет-бутилового спирта в метакролеин

Окисление спирта в метакролеин

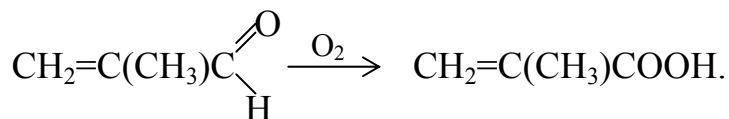


ведут в газовой фазе при 603-633 К, давлении 0,3-0,4 МПа в присутствии воздуха или пара при соотношении *трет*-бутиловый спирт : воздух : пар, равном 1: (10-15): (6-12). В качестве катализаторов используют оксиды молибдена, кобальта, железа, никеля, а промоторами являются щелочные металлы, сурьма, теллур, фосфор, олово и др.

При времени пребывания реакционной смеси в зоне реакции 2-3 с достигается практически полная конверсия *трет*-бутилового спирта при селективности по метакролеину свыше 85%. В качестве побочных продуктов образуются CO_2 , CO, изобутен, уксусная и метакриловая кислоты, смолы.

Окисление метакролеина в метакриловую кислоту

Процесс также проводят в газовой фазе при 573-623 К и давлении 0,1-0,5 МПа в присутствии воздуха, разбавленного водяным паром во избежание образования взрывоопасных смесей.



Типичный состав исходной смеси: метакролеин 3-6%, воздух 10-60%, водяной пар 20-75%.

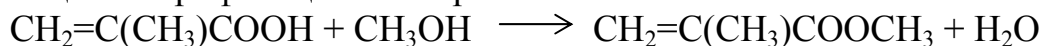
В качестве катализаторов используют фосфаты молибдена, промотированные оксидами висмута, сурьмы, тория, хрома, меди, циркония и др., нанесенные на инертный носитель – карбид кремния, α -оксид алюминия, оксид титана и др.

При времени пребывания 2-5 с конверсия за проход составляет 90-95% при селективности по метакриловой кислоте 85-90%. В качестве побочных продуктов образуются CO, CO₂, и др.

Этот процесс разработан фирмами "Дайсел", "Джапан Каталитик", "Мицубиси", "Убе" и др.

Этерификация метакриловой кислоты до метилметакрилата

Реакцию этерификации метакриловой кислоты



$$\Delta H_{298} = 1,2 \text{ кДж/моль}$$

проводят в жидкой фазе при 383-388 К, давлении 30-50 кПа в присутствии серной кислоты или ионообменных смол как катализатора. При времени пребывания 1 ч степень конверсии за один проход достигается практически полная, селективность составляет ~ 99 %.

7.6.3. Получение метилметакрилата из изобутилена

Возможные варианты получения метилметакрилата из изобутилена представлены на схеме 7.1.

В середине 1950-х годов фирма "Эскамбия" (США) разработала метод получения метилметакрилата, основанный на окислении изобутилена азотной кислотой и тетраоксидом азота. Процесс протекает через промежуточное образование нитрата α -изомасляной кислоты и α -гидроксиизомасляной кислоты. Путем этерификации последней метанолом и последующей дегидратации серной кислотой получают метилметакрилат.

Разработан также метод окисления изобутилена кислородом воздуха в присутствии аммиака с получением метакрилонитрила, который с помощью серной кислоты переводят в сульфат метакриламида, а затем путем этерификации метанолом - в метилметакрилат:

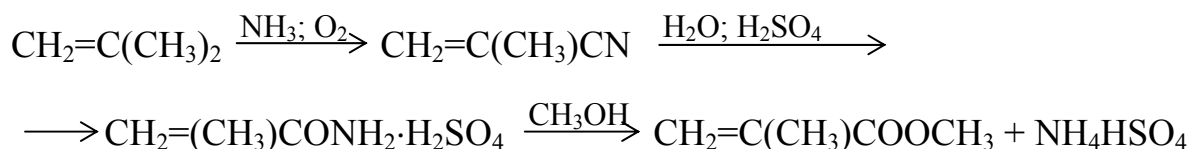
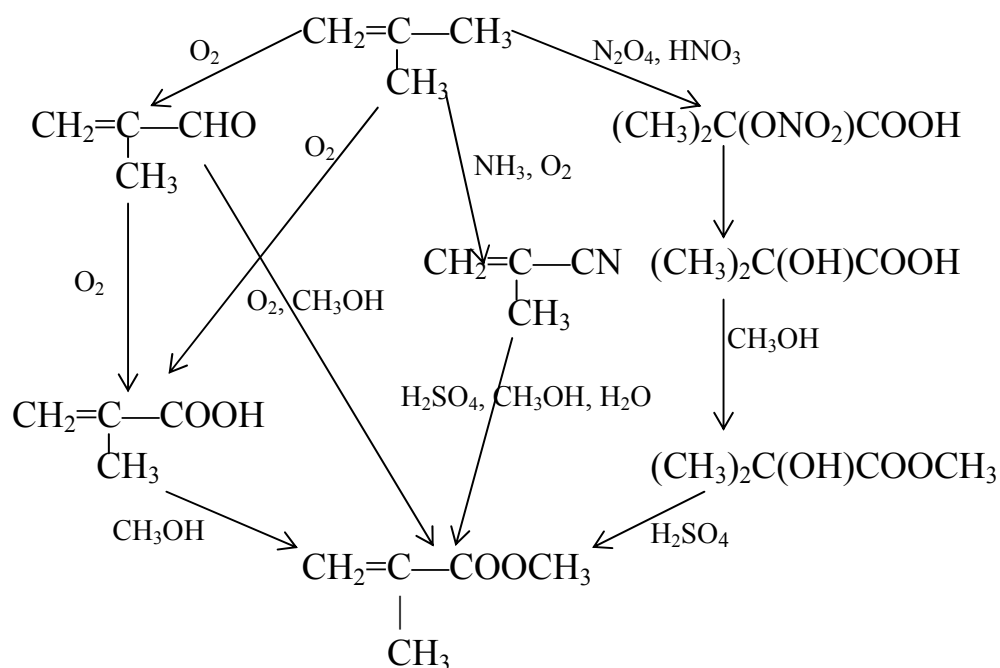


Схема 7.1



Технология, базирующаяся на изобутилене, включает выделение его из фракции C_4 , гидратацию в *трет*-бутанол с последующим его двухступенчатым окислением сначала в метакролеин, а затем в метакриловую кислоту. Этот способ в основном используют японские фирмы. Фирма «Асахи» разработала также способ окисления *трет*-бутанола в присутствии аммиака с получением метакрилонитрила, его дегидратации в амид метакриловой кислоты и ее этерификации в метакрилаты.

Технология, базирующаяся на изобутане, включает дегидрирование изобутана в присутствии водяного пара с последующим окислением изобутилена в метакролеин, а затем в метакриловую кислоту и метакрилаты.

В Советском Союзе был разработан промышленный метод получения метакриловых мономеров из изобутилена через метакрилонитрил. Окислительный аммонолиз изобутилена осуществляют в присутствии висмутмолибденвольфрамовой кислоты в качестве катализатора со степенью конверсии изобутилена 95% и селективностью по метакрилонитрилу 70-75%.

Этот процесс целесообразно проводить в реакторах, обеспечивающих его протекание в условиях, близких к изотермическим. При весьма высокой экзотермичности процесса реакторы со стационарным слоем катализатора могут применяться в случае небольших мощностей производства. Оптимальными параметрами процесса являются следующие: температура 733 К, время контакта 5 с, мольное соотношение *изо*- $\text{C}_4\text{H}_8:\text{NH}_3:\text{O}_2$, равное 1:1,7:2,6, давление менее 0,25 МПа. В этих условиях конверсия изобутилена за один проход составляет 95%, а

селективность по метакрилонитрилу - 65-70%. Выход ацетонитрила 10-15%, синильной кислоты 8-10%, диоксида углерода 8-10%, других побочных продуктов – до 2%.

Принципиальная технологическая схема получения эфиров метакриловой кислоты (в том числе метилметакрилата) представлена на рис. 7.6.

Описываемый способ производства метилакрилатов из изобутилена включает две стадии. Сначала окислительным аммонолизом изобутилена получают смесь продуктов, которые затем превращают в эфиры метакриловой кислоты.

Этот способ получения эфиров метакриловой кислоты из изобутилена имеет следующие преимущества по сравнению с ацетонциангидринным способом: уменьшен расход серной кислоты и аммиака, исключено использование токсичной синильной кислоты, практически отсутствуют побочные продукты (за исключением гидросульфата аммония).

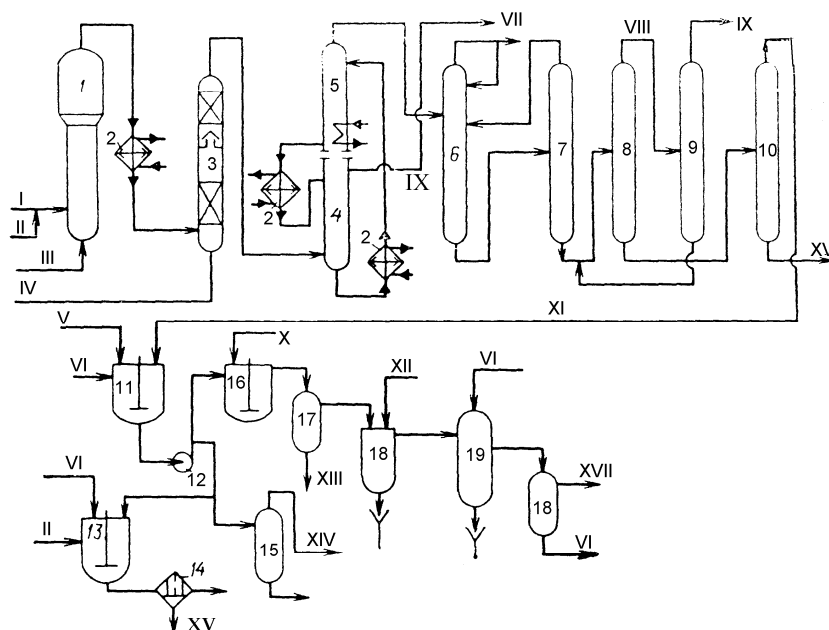


Рис. 7.6. Принципиальная технологическая схема получения эфиров метакриловой кислоты на основе изобутилена

1 - реактор; 2 - теплообменник; 3, 13, 19 - нейтрализаторы; 4 - абсорбер; 5 - десорбер; 6-10 - ректификационные колонны; 11 - амидатор; 12 - насосы; 14 - фильтр; 15 - флорентийский сосуд; 16 - эфиризатор; 17, 20 - отстойники; 18 - промыватель.

Потоки: I - изобутилен; II - аммиак; III - воздух; IV - сульфат аммония; V - серная кислота; VI - вода; VII - газ из абсорбера на сжигание; VIII - синильная кислота и альдегиды; IX - ацетонитрил; X - спирты; XI - метакрилонитрил; XII - раствор KOH; XIII - гидросульфат аммония; XIV - метакриловая кислота; XV - раствор гидросульфата аммония; XVI - полимеры; XVII - метакрилат-сырец

Экономический эффект достигается за счет сокращения расхода серной кислоты (примерно в 2 раза) и уменьшения расхода аммиака, используемого для превращения гидросульфата аммония в кристаллический сульфат аммония (примерно в 3 раза).

Сравнение технико-экономических показателей различных процессов получения метилметакрилата показало, что процесс на основе метакрилонитрила, полученного окислительным аммонолизом изобутилена, является более предпочтительным.

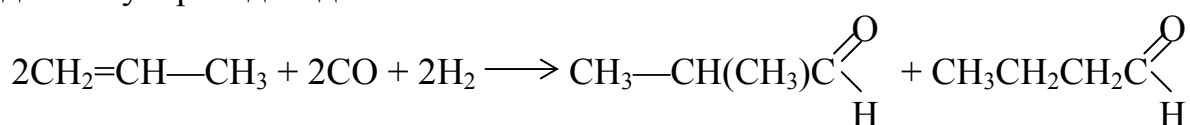
Фирма "Мицубиси Касей" (Япония) разработала также метод получения метилметакрилата, основанный на окислении изобутиральдегида. Процесс протекает через промежуточное образование изомасляной кислоты, которую затем путем окислительного дегидрирования переводят в метилметакрилат.

7.6.4. Новые методы получения метилметакрилата

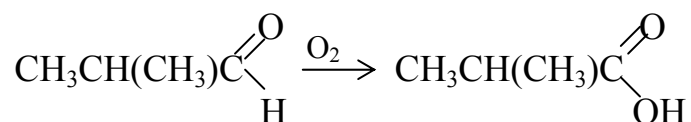
Повышение цен на сырую нефть в 70-е годы XX столетия и необходимость решения экологических проблем сместили центр исследований в сторону процессов, использующих монооксид углерода для получения ценных полу-продуктов и продуктов. В связи с этим интенсифицируются исследования процессов получения метилметакрилата с использованием реакций карбонилирования. Среди них наиболее продвинутыми являются процессы, использующие пропилен, метилацетилен и аллен.

Синтез метилметакрилата через изобутиральдегид

Этот способ предусматривает сначала гидроформилирование пропилена до изобутиральдегида:

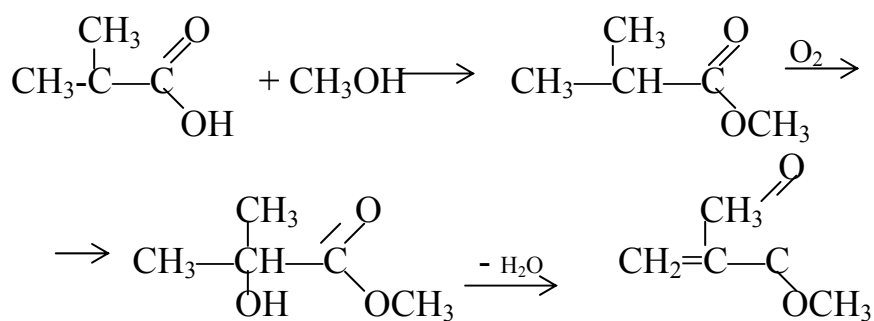


а затем окисление изобутиральдегида до изомасляной кислоты кислородсодержащим газом в жидкой фазе при 293-393 К в присутствии или в отсутствие катализатора:



Далее изомасляную кислоту этерифицируют метанолом при 323-373 К в присутствии серной кислоты в качестве катализатора для получения метилизобутирата. Последний окисляют в жидкой фазе кислородом или кислородсодержащим газом при 323-423 К в присутствии катализатора или без него до метил-

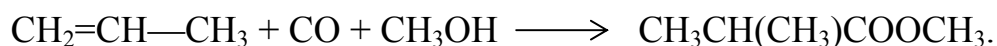
гидроксиизобутирата, дегидратацией которого в жидкой фазе при 333-413 К в присутствии сульфонирующей смолы и ингибитора полимеризации получают метилметакрилат.



Карбометоксилирование пропилена

Исследования в области гидрокарбалкокислирования олефинов традиционно развивались в направлении поиска каталитических систем на базе металлов восьмой группы с целью повышения выхода линейных продуктов синтеза. Эта проблема остро стоит и в настоящее время, так как для нужд промышленности предпочтительно использование преимущественно спиртов и кислот линейного строения. Однако в последнее время коммерческое значение стали приобретать и продукты *изо*-строения. Создание эффективного процесса получения метилметакрилата через карбалкокислирование пропилена состоит в создании таких каталитических систем, которые давали бы максимальную селективность по продукту разветвленного строения.

Получение метилметакрилата этим способом осуществляют в две стадии. На первой стадии пропилен карбометоксилируют до метилизобутирата:

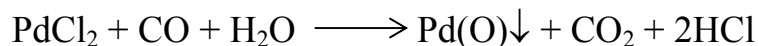


Распределение региоизомеров определяется направлением присоединения карбонильной группы по двойной связи.

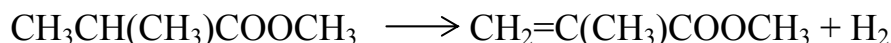
В качестве катализаторов могут быть использованы комплексные соединения никеля, кобальта, родия, иридия, рутения, палладия. Палладиевые катализаторы являются наиболее эффективными: они высокоактивны в мягких условиях и обладают высокой региоселективностью. Селективность по целевому продукту определяется давлением, температурой, концентрацией реагентов, природой растворителя, а также структурой лиганда и его содержанием в каталитической системе.

Процесс осуществляют при температуре не выше 423 К, так как при более высоких температурах каталитический комплекс подвержен термическому распаду. Палладий вводят в реакцию, как правило, в виде соли PdCl₂, в качестве лигандов используются фосфорорганические соединения, чаще всего трифе-

нилфосфин $P(Ph)_3$. В отсутствие лиганда процесс не протекает из-за восстановления активной формы палладия $Pd(II)$ до неактивного металлического палладия:



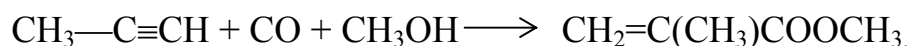
На второй стадии метилизобутират дегидрируют в метилметакрилат:



Стадия дегидрирования проводится в газовой фазе при 623-723 К и атмосферном давлении в присутствии оксидов молибдена, фосфора, железа, ванадия.

Карбометоксилирование метилацетилена

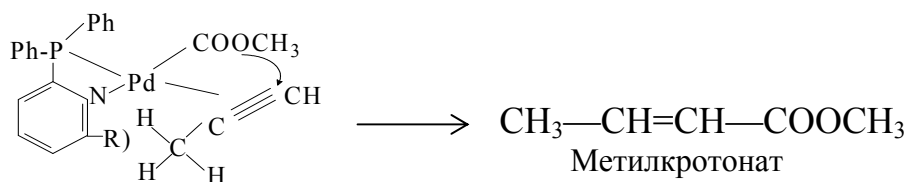
Карбометоксилирование метилацетилена до метилметакрилата было осуществлено в середине 1990-х годов фирмой "Шелл":

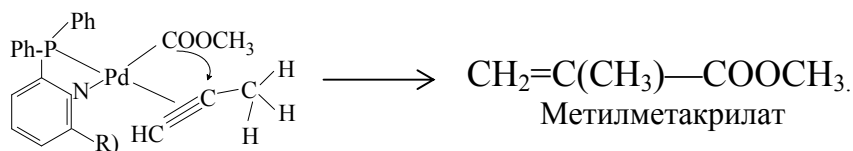


В процессе используются палладиевый катализатор $Pd(OAc)_2$, лиганд 2-пиридилдифенилфосфин и кислоты, которые образуют слабые или координированные анионы, составляющие каталитическую систему в растворе N-метилпирролидона.

Гомогенный палладиевый катализатор представляет собой катионный комплекс палладия с 2-пиридилфосфиновым лигандом ($2-PyPPh_2$) и кислотный промотор со слабокоординируемыми анионами. Метанол применяют как в качестве растворителя каталитической системы, так и в качестве реагента.

Лиганд $2-PyPPh_2$ координируется к палладию в напряженной 4-членной хелатной группировке. При введении в пиридиловую группу лиганда объемного заместителя (например, метильной группы) сохраняется активность и увеличивается селективность, обеспечивая 20-кратное снижение скорости образования метилкротоната. В зависимости от типа координации молекулы метилацетилена на палладии, как указано ниже, могут образовываться метилметакрилат или метилкротонат:



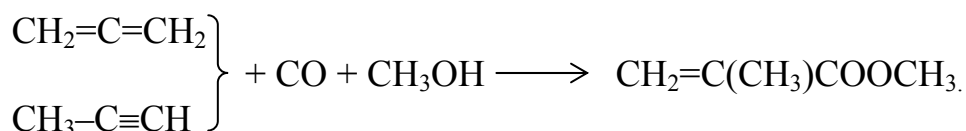


При 723 К процесс реализуется со скоростью $40\,000\text{ ч}^{-1}$ с селективностью по метилметакрилату 99,9%.

Процесс подготовлен к промышленному внедрению.

Карбометоксикарбонилирование аллена и метилацетилен-алленовой фракции

Получение метилметакрилата по методу фирмы "Шелл" (Голландия), несмотря на все свои достоинства, имеет один существенный недостаток: реакция ингибируется алленом. В настоящее время единственным источником получения метилацетилена является метилацетилен-алленовая фракция, которую выделяют из продуктов пиролиза нефтяных углеводородов при получении этилена (пропилена). Для проведения процесса карбометоксилирования по методу фирмы "Шелл" необходимо выделить метилацетилен с остаточным содержанием аллена не более 1%. Поскольку выделение метилацетилена с чистотой 99% является довольно дорогим процессом, то оно влияет на экономическую эффективность всего процесса. В связи с этим может быть перспективным процесс получения метилметакрилата карбометоксилированием метилацетилен-алленовой фракции без ее разделения (Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН; Г.А. Корнеева, Е.В. Сливинский).



В карбометоксилировании аллена активность проявляют комплексы палладия, кобальта, родия, однако наиболее активным является рутениевый катализатор: в его присутствии при 413 К, давлении оксида углерода 5,0 МПа, концентрации рутения $1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л в среде метанола достигается селективность по метилметакрилату, близкая к 100% при частоте оборотов катализатора 700 ч^{-1} .

Карбометоксилирование метилацетилен-алленовой фракции реализовано на палладиевом катализаторе, модифицированном азотсодержащим лигандом, В оптимальных условиях - при 383 К, давлении оксида углерода 5,0 МПа, концентрации катализатора $8,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л - достигается конверсия исходных реагентов свыше 75% при селективности 96-97% и частоте оборотов катализатора свыше 300 ч^{-1} .

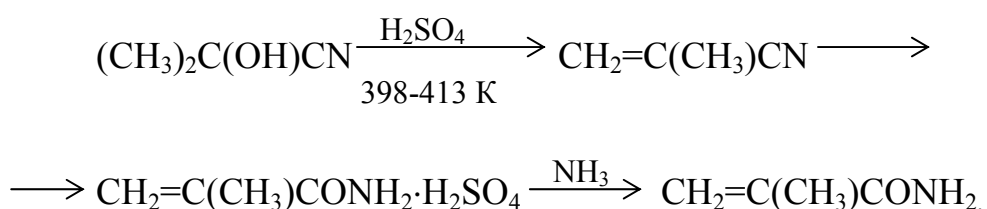
7.6.5. Получение других алкилметакрилатов

Синтез метакриламида

Метакриламид $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$ является мономером для производства полиметакриламида и акриловых сополимеров. Из сополимеров метакриламида с N-метилметакриламидом и метилметакрилатом вырабатывают органические стекла с повышенной теплостойкостью.

Метакриламид представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл. 383-384 К, растворяется в воде, метакрилонитриле, этилацетате, пропионитриле.

В промышленности метакриламид получают из ацетонциангидрина:

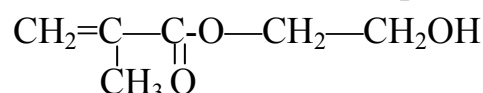


Сульфат метакриламида обрабатывают аммиаком, карбонатами или гидроксидами щелочных металлов в воде. Метакриламид очищают перекристаллизацией из бензола, этилацетата или сублимацией в вакууме. Выход метакриламида составляет ~ 96%.

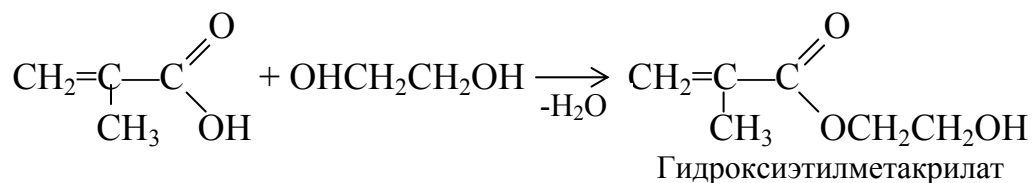
Метакриламид можно получать также омылением метакрилонитрила в присутствии серной кислоты или гетерогенных катализаторов; аммонолизом метилметакрилата водным раствором аммиака, изомеризацией оксима метакролеина на меднохромовом катализаторе, Однако все эти способы пока не получили промышленного развития.

Синтез гидроксиэтилметакрилата

В 60-х годах XX столетия чешский ученый О. Вихтерле предложил использовать полиоксиэтилметакрилат в качестве материала для контактных линз (в виде сшитого гидрогеля). Эти линзы стали носить миллионы людей во всем мире и потребовалась организация промышленного производства мономера – гидроксиэтилметакрилата (этиленгликольмонометакрилат).



Гидроксиэтилметакрилат получают этерификацией метакриловой кислоты этиленгликолем:



7.7.ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТЫ

Олигоэфиракрилаты (полиэфиракрилаты) – олигомерные сложные и простые эфиры с концевыми или регулярно чередующимися акриловыми (метакриловыми, хлоракриловыми и др.) группами. Олигоэфиры – бесцветные прозрачные нелетучие жидкости различной вязкости или твердые бесцветные кристаллические продукты с молекулярной массой 300-5000.

Олигоэфиракрилаты, при синтезе которых образуются сложноэфирные группы, получают в промышленности обратимой конденсационной теломеризацией путем введения в конденсацию наряду с ди- или полифункциональными реагентами (спиртами и карбоновыми кислотами) регуляторов роста цепи - телогенов. Последние содержат группу, принимающую участие в конденсации, а также полимеризационно-способную группу, не участвующую в конденсации. Телогенами служат кислоты акрилового ряда и их моноэфиры с диоксисоединениями.

Исходными соединениями для синтеза олигоэфиракрилатов служат:

- гликоли, полиолы или двухатомные фенолы, например моно-, ди- и триэтиленгликоли, 1,3- пропиленгликоль, 1,4- бутиленгликоль, 1,6-гексаметиленгликоль, триметилпропан, глицерин, пентаэритрит, ксилит, дифенилпропан, фенолфталеин;
- алифатические дикарбоновые насыщенные кислоты с числом метиленовых групп в цепи 2-8, а также ароматические двух- или полиосновные кислоты либо их ангидриды, например изофталева, терефталева, тримеллитовая кислоты, фталевый ангидрид;
- α,β - ненасыщенные монокарбоновые кислоты акрилового ряда, как правило, акриловая и метакриловая кислоты. Для синтеза олигоэфиров с ограниченной горючестью и рядом других специфических свойств используют галогенсодержащие компоненты.

Процессы производства мономеров для получения олигоэфиракрилатов рассмотрены в настоящей и других главах.

Глава 8

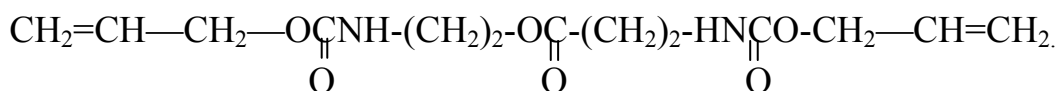
спирты и виниловые эфиры

Из полимерных спиртов и их производных наибольшее промышленное значение имеют: поливиниловый и полиаллиловые спирты; простые эфиры поливинилового спирта – винилметиловый, винилизопропиловый, винил-*n*-бутиловый, винилизобутиловый; сложные эфиры поливинилового спирта, например поливинилацетат; производные поливинилового спирта – поливинилацетали, например поливинилбутираль, поливинилэтилаль, поливинилформальэтилаль, поливинилкеталь.

Оптическими материалами, успешно конкурирующими с неорганическим стеклом при производстве оптических изделий, являются полимеры на основе диэтиленгликольбис(аллилкарбоната). Линзы из полиаллилгликолькарбоната отличаются малой плотностью (в 2-2,5 раза легче стеклянных) и пониженной тенденцией к запотеванию. Важно, что при разрушающих ударах не образуются опасные осколки. Преимуществом линз из этого материала является большой срок эксплуатации по сравнению с линзами из акрилового и карбонатного стекол.

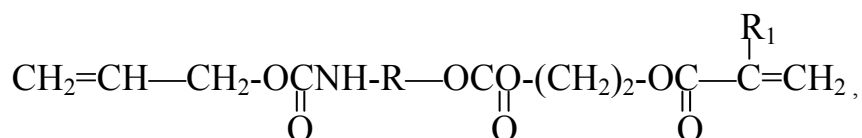
Американская фирма "Юнион Оптикал Корп." разработала способ получения гидрогелевых контактных линз на основе сополимеров *N*-аллилпирролидона-2 с глицидилметакрилатом в присутствии инициатора.

Большой интерес представляют ненасыщенные аллиловые мономеры, содержащие одновременно карбаматную и карбонатную функциональные группы, имеющие структурную формулу



Эти материалы используют для производства органических стекол, обладающих отличными прочностью, гибкостью и абразивостойкостью.

Французская фирма "Сосьетэ Насьональ де Пудр э эксплозив" также разработала способ получения смешанных аллилакриловых мономеров, содержащих и карбаматную, и карбонатную функциональные группы общей формулы



где R-Alk, содержащий 1-4 атома углерода; R₁ = H или CH₃.

Полимеры на основе этих соединений применяют для изготовления прозрачных и твердых изделий в строительстве (панели, оконные стекла и т.д.), в автомобилестроении (для ветровых стекол и т.д.).

8.1. ПОЛИВИНИЛОВЫЙ И АЛЛИЛОВЫЙ СПИРТЫ

Поливиниловый спирт $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-]_n$ – водорастворимый полимер, устойчивый к действию большинства органических растворителей, разбавленных кислот и щелочей, к действию света. При 443-493 К начинается деструкция поливинилового спирта, сопровождающаяся дегидратацией и образованием карбонильных групп. Поливиниловый спирт используют для производства поливинилспиртовых волокон, которые применяют в производстве тканей и трикотажа, в качестве носителя лекарственных средств. В Японии из нетканного поливинилового спирта делают синтетическую бумагу.

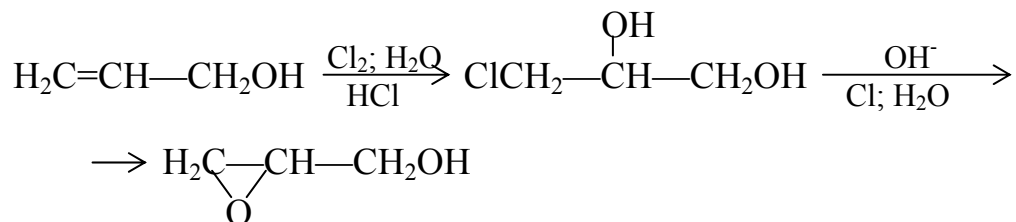
Поливиниловый спирт в отличие от других полимеров нельзя синтезировать полимеризацией как бы исходного мономера $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$, его получают омылением простых и сложных эфиров. Это объясняется тем, что виниловый спирт в свободном состоянии не существует. При попытке его синтеза, например нагреванием винилбромида с водой, образуется изомерный виниловому спирту ацетальдегид.

Предпринимались неоднократные попытки синтезировать поливиниловый спирт полимеризацией ацетальдегида в присутствии различных катализаторов: триэтиламина, ацетиленидов, амидов, ртутных амальгам щелочных металлов и других соединений. Однако в результате этих процессов получают лишь химически неоднородные олигомеры с молекулярной массой до 3000. Поэтому синтез поливинилового спирта осуществляют путем превращений полимеров простых и сложных виниловых эфиров. Простые виниловые эфиры (винилбензиловый, винил-*трет*-бутиловый и др.) используют в основном для препаративного синтеза поливинилового спирта. В промышленных условиях поливиниловый спирт получают омылением наиболее доступного и дешевого полимера сложного винилового эфира – поливинилацетата.

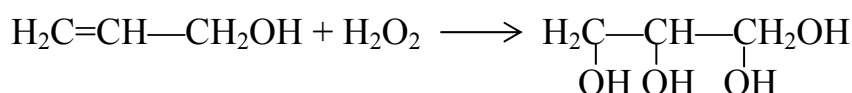
Полимеры аллилового спирта начали выпускать в промышленном масштабе в 1946 г. после того как был разработан синтез аллилового спирта из пропилена.

Аллиловый спирт (пропен-2-ол-1) представляет собой бесцветную жидкость с едким запахом; т. пл. 275,15 К, т. кип. 369,9 К и D_4^{20} 0,850. Обладает высокой реакционной способностью, хорошо растворяется в обычных химических растворителях, смешивается с водой в любых соотношениях.

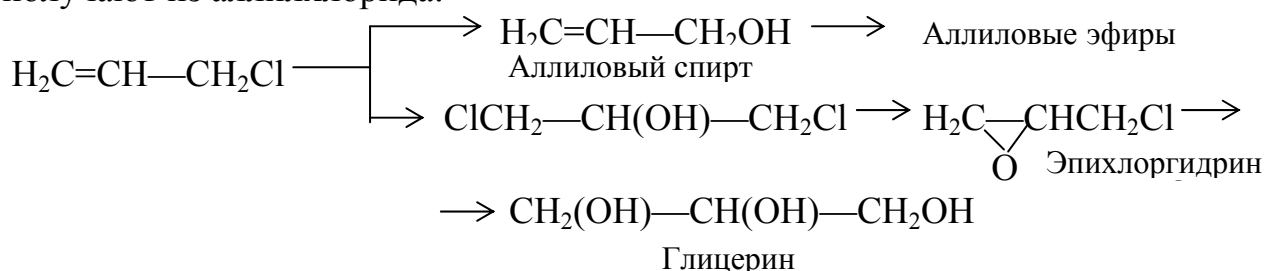
Аллиловый спирт используют для получения глицерина, акролеина, глицидилового спирта, простых и сложных аллиловых эфиров:



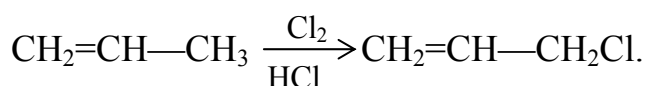
Глицерин получают взаимодействием аллилового спирта с пероксидом водорода:



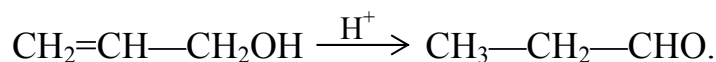
Аллиловый спирт, а также аллиловые эфиры, эпихлоргидрин, глицерин получают из аллилхлорида:



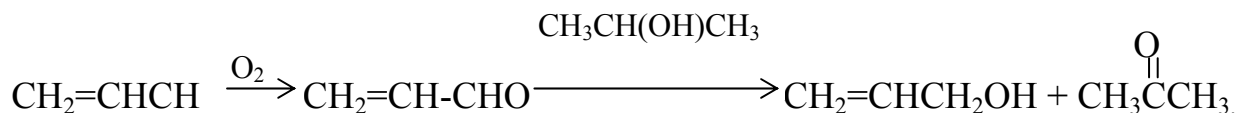
Аллилхлорид, в свою очередь, образуется в результате высокотемпературного хлорирования пропилена:



Аллиловый спирт может быть получен не только в результате щелочного гидролиза аллилхлорида, но также гидролизом в присутствии катализатора. Гидролиз осуществляется 0,2%-ным раствором хлорида одновалентной меди в 2,5-3,0%-ной соляной кислоте при 350 К. В качестве побочных продуктов наряду с диаллиловым эфиром образуется пропионовый альдегид (вследствие изомеризации спирта под влиянием кислоты):



В промышленности аллиловый спирт получают также восстановлением акролеина вторичными спиртами. При этом происходит каталитическое перераспределение водорода с восстановлением вторичных спиртов в кетоны в паровой фазе над оксидными катализаторами – оксидами магния или цинка:



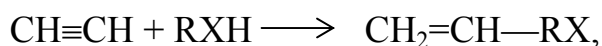
Способ получения аллилового спирта через акролеин предпочтительнее метода хлорирования пропилена и гидролиза аллилхлорида вследствие использования вместо хлора и щелочи более дешевого вспомогательного агента – воздуха.

Полимеры аллиловых соединений получают полимеризацией аллилового спирта и его производных.

Из других полимерных спиртов практическое значение имеют поливинилацетиленовые спирты, которые образуются из винилацетилена и кетонов в присутствии едкого кали. При этом получают стекловидные продукты, способные склеивать самые разнообразные материалы, включая металлы.

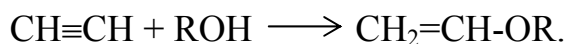
8.2. ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ВИНИЛИРОВАНИЯ

Реакция винилирования представляет собой введение винильной группы в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода. Промышленное значение приобрели процессы винилирования ацетиленом соединений, содержащих реакционноспособный атом водорода, например, карбоновых кислот, спиртов, аминов, амидов. Реакцию винилирования в общем виде можно представить схемой:

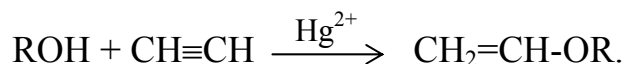


где X = O, S или N.

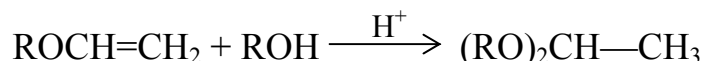
Впервые синтез виниловых эфиров был осуществлен А.М. Бутлеровым в 1870 г. взаимодействием ацетилена с алифатическими спиртами в присутствии катализаторов:



Эту реакцию можно проводить в присутствии в качестве катализатора сульфата ртути:



Однако интенсивно протекающая побочная реакция присоединения второй молекулы спирта с образованием ацеталей



затрудняет промышленное использование этого метода.

Большой вклад в исследование реакций винилирования внесли В. Реппе, А.Е. Фаворский, М.Ф. Шостаковский. Наличие в молекуле винильной группы придает соединению способность к полимеризации, поэтому многие подобные вещества являются мономерами для производства полимерных материалов.

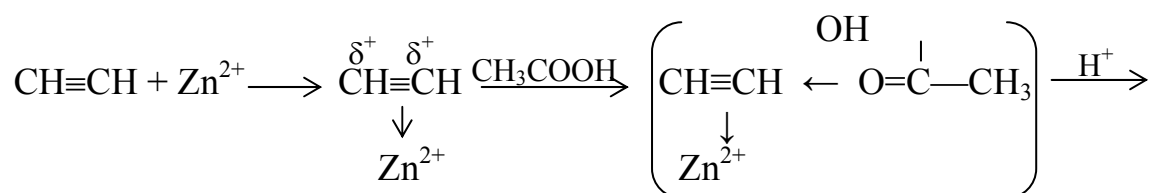
Более удобный способ синтеза простых виниловых эфиров является винилирование спиртов в присутствии щелочей, открытое А.Е. Фаворским. Реакция протекает без заметного образования ацеталей с выходом целевого продукта ~ 95%.

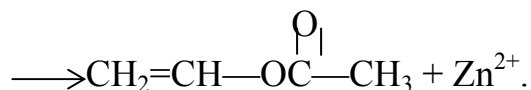
Карбоновые кислоты также реагируют с ацетиленом в жидкой фазе в присутствии серной кислоты и сульфата ртути. Однако первичный продукт реакции – сложный виниловый эфир - способен к дальнейшему присоединению кислоты с образованием насыщенных диэфиров. Так, при винилировании уксусной кислоты ацетиленом образуются винилацетат и этилидендиацетат:



Вследствие высокой токсичности ртутных катализаторов и низкой селективности реакций ртутные катализаторы не получили распространения в промышленности.

Промышленное применение в качестве катализаторов получили соли цинка. Реакция протекает через промежуточное образование π -комплексов металла с ацетиленом с последующей атакой углеродного атома ацетилена, имеющего частичный положительный заряд, молекулой карбоновой кислоты и заключительным разрушением комплекса в кислой среде:

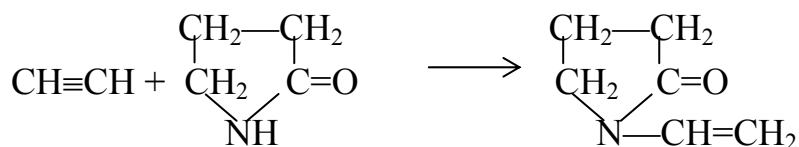




Практическое значение имеют также соли одновалентной меди. Хлорид меди (I) мало растворим в воде и для повышения его каталитической активности обычно добавляют соли, образующие с ним растворимые комплексы. Так, при введении в каталитический раствор хлорида аммония образуется комплекс $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$.

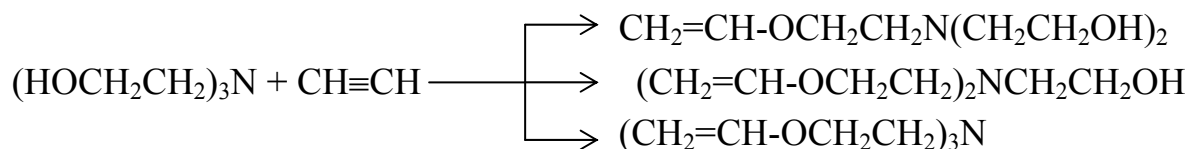
Ацетилен с солями одновалентной меди дает комплексные соединения, когда в π -комплексе углеродные атомы ацетилена приобретают частичный положительный заряд.

Винилирование ацетиленом может протекать и по атому азота в аминах или амидах, обладающих слабокислыми свойствами вследствие сопряжения аминогруппы с соседними ненасыщенными связями или ароматическими системами, как, например, в α -пирролидоне или карбазоле:



Реакционная способность спиртов при винилировании уменьшается с повышением их кислотности. Поэтому из насыщенных одноатомных спиртов медленнее всех реагирует метиловый спирт. В качестве катализаторов реакции винилирования спиртов используют алкоголяты или гидроксиды щелочных металлов.

Винилирование триэтаноламина ацетиленом приводит к образованию моно-, ди- и тривиниловых эфиров, представляющих интерес как азотсодержащие мономеры:



Присутствие в триэтанолаmine трех гидроксильных групп, по которым происходит винилирование, делает процесс винилирования весьма чувствительным к условиям его проведения. Процесс осуществляют в интервале температур 433-473 К и давлении от 0,2 до 1,2 МПа. В качестве катализатора используют КОН. Содержание продуктов винилирования триэтаноламина в реакционной смеси в зависимости от продолжительности процесса показано на рис. 8.1. Как видно из рисунка, в начальный период реакции наблюдается образова-

ние только моновинилового эфира (МВЭ), затем дивинилового (ДВЭ) и тривинилового (ТВЭ) эфиров.

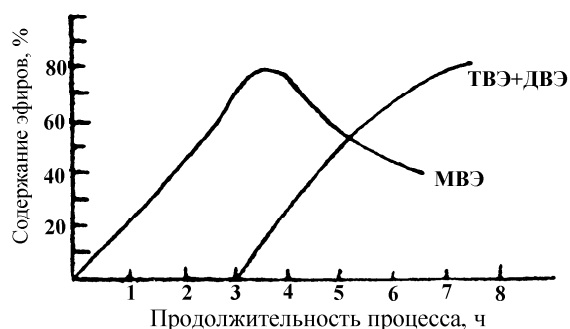
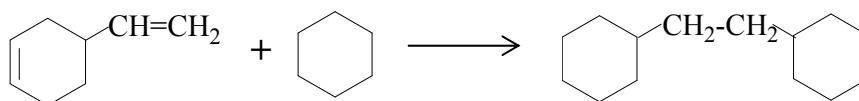


Рис. 8.1. Зависимость содержания продуктов винилирования триэтанолamina в реакционной смеси от продолжительности процесса.

По аналогичной схеме, взаимодействием циклогексана с ацетиленом может быть получен винилциклогексен. Однако вследствие высокой реакционной способности винилциклогексен реагирует далее со второй молекулой циклогексана с образованием дициклогексилэтана:



8.3. ПРОСТЫЕ ВИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ

Простые виниловые эфиры $\text{ROCH}=\text{CH}_2$ являются мономерами для получения

поливиниловых эфиров, которые представляют собой жидкие, каучукоподобные или твердые (в зависимости от длины R), светостойкие, химически инертные, термостойкие (до 473-523 К) продукты, обладающие высокой адгезией к различным поверхностям.

Олигомеры винилизобутилового эфира – прекрасное средство для заживления ран и ожогов (М.Ф. Шостаковский, Ф.П. Сидельковская).

Промышленное производство простых виниловых эфиров и продуктов на их основе было начато в Германии в начале 30-х годов XX-го столетия, а позднее и в США по технологии, разработанной В. Реппе. В 1966 г. американская фирма "Дженерал энд Филм Корп." начала промышленный выпуск винилметилового и других винилалкиловых эфиров. Обычно выпускаются следующие эфиры:

**Эфиры для
промышленного использования**

Винилметиловый
Винилизопропиловый
Винил-н-бутиловый
Винилизобутиловый
Винилэтиловый
Винилоктадециловый

**Эфиры для
исследовательских целей**

Винилпропиловый
Винил-*трет*-бутиловый
Винилизооктиловый
Винил-2-этилгексилловый
Винилгексадециловый
Винилдодециловый
Винил-н-гидроксибутиловый
Дивиниловый эфир бутандиола-1,4
Дивиниловый эфир диэтилегликоля

Виниловые эфиры производятся также фирмами "Юнион Карбайд"(США), БАСФ (ФРГ), "АйСиАй" (Великобритания). В Советском Союзе до 1978 г. в опытно-промышленном масштабе вырабатывался лишь винилбутиловый эфир. Ереванским отделением НПО "Пластполимер" в 1975-1978 гг. был разработан процесс получения виниловых эфиров гликолей.

В промышленном масштабе производят гомополимеры винилметилового, винилэтилового, винилизобутилового, винилбутилового и винил-н-бутилового и винилоктадецилового эфиров и некоторые их сополимеры.

Виниловые эфиры в промышленности получают в основном следующими способами:

- из ацетилена и соответствующих спиртов;
- термическим разложением ацеталей;
- переэтерификацией и алкоголизом винилацетата;
- дегидрированием β -галогенэфиров;
- из этилена и спиртов.

Наибольшее распространение получил синтез виниловых эфиров из ацетилена и соответствующих спиртов.

8.3.1. Получение простых виниловых эфиров винилированием спиртов

Винилирование спиртов можно проводить как под избыточным давлением ацетилена, так и при атмосферном давлении при условии, если температура кипения спирта выше температуры синтеза.

Винилирование спиртов при атмосферном давлении

Винилирование при атмосферном давлении можно вести и в жидкой фазе, и в реакторах с неподвижным слоем катализатора. Наибольшее распростране-

ние получил жидкофазный синтез в барботажных реакторах. Без растворителя в таких реакторах можно винилировать спирты с т. кип. 393 К и выше. Катализаторами реакции служат гидроксиды щелочных металлов: NaOH, KOH, LiOH или их алкоголяты. Процесс осуществляют при 453-473 К. Выход эфира за один проход достигает 75%.

Содержание побочных продуктов при винилировании гликолей в оптимальных условиях не превышает 10%: предполагаемое образование циклических ацеталей в качестве основных продуктов винилирования гликолей с OH-группами в 1,2- и 1,3- положениях не реализуется.

Влияние длины углеводородного фрагмента молекулы спирта на содержание некоторых виниловых эфиров высших жирных спиртов представлено на рис. 8.2.

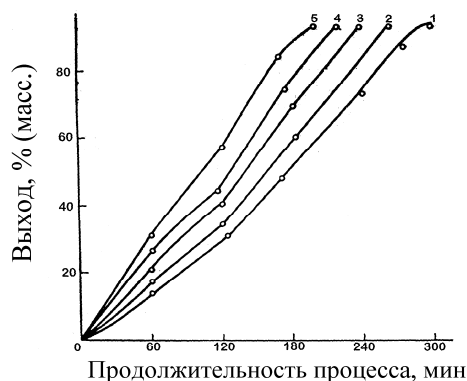


Рис. 8.2. Зависимость содержания простых виниловых эфиров от длины цепи углеводородных радикалов высших насыщенных спиртов.

Температура винилирования 453 К; концентрация KOH - 5%.

- 1 – деканол-1 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$;
- 2 – додеканол-1 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OH}$;
- 3 – тетрадеканол-1 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{OH}$;
- 4 – гексадеканол-1 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$;
- 5 – октадеканол-1 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{OH}$.

Как видно из рисунка, с увеличением длины молекулы спирта время, необходимое для достижения равных степеней конверсии и одного и того же выхода, уменьшается. Так, для достижения 90%-й конверсии в соответствующий эфир при винилировании децилового спирта требуется 5 ч, а при винилировании стеарилового спирта ~ 3 ч.

Высшие спирты являются ингибиторами полимеризации, поэтому чистота мономера оказывает существенное влияние на молекулярную массу образующегося полимера. Для получения полимеров с заданными свойствами содержание высших спиртов в исходном мономере не должно превышать 2%. Очистка виниловых эфиров высших спиртов проводится перегонкой под вакуумом при остаточном давлении 9,8-19,6 Па.

Из одноатомных спиртов легко винилируются первичные и вторичные спирты, в то время как третичные винилируются очень медленно и с низкими выходами. Эта закономерность характерна для всего гомологического ряда одноатомных спиртов.

В барботажных реакторах с применением растворителей можно получать виниловые эфиры спиртов C_1 - C_5 . В качестве растворителей используют высшие спирты, растворяющие 5-15% гидроксидов щелочных металлов.

Сравнивая способы получения виниловых эфиров винилированием спиртов C_4 и выше ацетиленом, предпочтение следует отдать жидкофазным процессам при атмосферном давлении в отсутствие растворителя. Для винилирования спиртов C_1 - C_3 этот способ неприменим, более удобным является непрерывное винилирование при повышенном давлении.

Винилирование спиртов при повышенном давлении

Основной способ получения поливиниловых эфиров в промышленности - винилирование спиртов при повышенном давлении ацетилена в присутствии гидроксидов щелочных металлов или их алкоголятов при повышенных температурах в среде растворителя ацетилена или без него.

Промышленное производство поливиниловых эфиров стало возможным после разработки безопасной технологии синтеза эфиров на основе ацетилена при повышенных температурах и давлении, поскольку при повышенном давлении ацетилен обладает способностью к спонтанному разложению. Разложение может закончиться взрывом, если поблизости имеется сильный источник энергии, причем взрыв происходит даже при отсутствии воздуха. Работы В. Реппе и его школы наметили два общих метода предотвращения взрывного разложения ацетилена.

Если необходимо использовать ацетилен с относительно небольшим парциальным давлением, его можно разбавлять инертным газом, например, азотом или пропаном. Степень разбавления должна быть достаточной для обеспечения безопасного ведения процесса: она зависит от температуры, природы газоразбавителя и давления процесса.

Однако этот метод неприменим, когда требуется высокое парциальное давление ацетилена. В этом случае свободное реакционное пространство в аппаратах ограничивают до минимума и для подвода ацетилена используют трубы малого диаметра, а трубопроводы диаметром более 25 мм заполняют насадкой типа стальных колец Рашига диаметром 12,5 мм или еще меньше. Такое разбиение свободного пространства в аппаратах весьма эффективно предотвращает образование и распространение взрывной волны. В таком случае вместо взрывного разложения ацетилена происходит его медленное разложение, сопровождающееся 12-кратным повышением давления по сравнению с первоначальным.

Винилирование можно проводить как периодическим, так и непрерывным способом.

Непрерывное винилирование осуществляют по следующей схеме. В реактор башенного типа загружают безводный спирт и щелочь или алкоголят щелочного металла. Смесь ацетилена с инертным газом проходит через компрессор, где сжимается требуемого давления, и поступает в нижнюю часть реактора. Пары винилового эфира направляются в ректификационную колонну, кото-

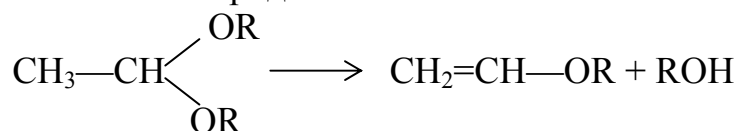
рая служит для отделения образовавшегося винилового эфира от непрореагировавшего спирта, ацетилен и инертного газа.

Периодические процессы проводят в автоклавах высокого давления с применением соответствующих защитных мер при 400-530 К в присутствии растворителя ацетилен с периодической с периодической подачей ацетилен в автоклав.

Общими недостатками непрерывных и периодических способов производства поливиниловых эфиров при повышенном давлении являются взрывоопасность, снижение концентрации ацетилен в реакционной зоне за счет разбавления его инертным газом или исходным спиртом, что ведет к снижению скорости процесса и степени конверсии, а также к необходимости применения специального оборудования.

8.3.2. Другие методы получения простых виниловых эфиров

Пиролиз ацеталей ацетальдегида. Виниловые эфиры могут быть получены пиролизом ацеталей ацетальдегида при 473-673 К над катализатором – мелкораздробленным благородным металлом:

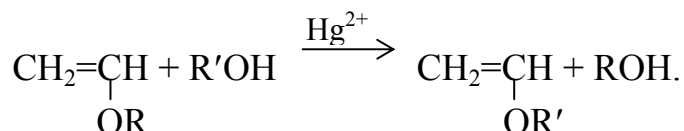


Например, винилэтиловый эфир получают пропусканием паров диэтилацетала ацетальдегида через палладий на асбесте при 543 К, а *n*-винилбутиловый эфир из дибутилацетала - при 573 К.

Применяемые для пиролиза ацетали получают взаимодействием ацетальдегида с соответствующими спиртами. Реакция легко протекает с первичными спиртами, но довольно трудно с вторичными.

Несмотря на такие недостатки процесса, как многостадийность, необходимость предварительного синтеза ацеталей, применение дорогостоящего катализатора, высокая температура синтеза, пиролиз виниловых эфиров соответствующих ацеталей ацетальдегида осуществляется в промышленном масштабе.

Переэтерификация. Виниловые эфиры получают также реакцией обмена низших винилалкиловых эфиров с соответствующим спиртом. Синтез осуществляется как в жидкой, так и в паровой фазах, реакция катализируется солями ртути:

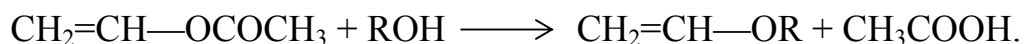


Переэтерификацию в жидкой фазе проводят простым смешением реагентов вместе с катализатором и выдерживанием смеси при комнатной температуре в течение длительного времени. Степень конверсии в соответствующий эфир можно увеличить, непрерывно удаляя образующийся спирт из сферы реакции.

Переэтерификацию в паровой фазе проводят при 523-573 К.

Виниловые эфиры высших спиртов получают также переэтерификацией с низшими виниловыми эфирами в жидкой фазе в присутствии ацетата ртути.

В лабораторной практике используют алкоголиз винилацетата в присутствии солей ртути минеральных кислот:



Хотя переэтерификация и реализована в промышленности, этот метод обладает рядом серьезных недостатков по сравнению с прямым винилированием спиртов. Основные недостатки метода: это токсичность применяемого катализатора; необходимость получения низшего винилового эфира; продолжительное время реакции, снижающее производительность установки.

Дегидрирование β-галогенэфиров. Этот метод используют для получения винил-2-хлорэтилового эфира. При нагревании жидкого 2,2-дихлордиэтилового эфира с твердым гидроксидом натрия образуются винил-2-хлорэтиловый эфир, диоксан и небольшие количества ацетальдегида и дивинилового эфира:



Исходный дихлорэтиловый эфир является побочным продуктом при синтезе этиленхлоргидрина из этиленоксида и хлорида водорода.

Получение из этилена и спиртов. Простые виниловые эфиры получают также взаимодействием соответствующих спиртов и этилена в присутствии комплексов двухвалентного хлорида палладия или металлического палладия.

Из сравнения способов получения виниловых эфиров очевидно, что наиболее эффективным является синтез из ацетиленов и соответствующих спиртов при атмосферном давлении. Достоинства этого способа: высокий выход продукта, непрерывность и одностадийность, доступность и низкая стоимость сырья. Все другие процессы протекают при высоких температурах в присутствии дорогостоящих катализаторов и требуют предварительного синтеза либо ацеталей ацетальдегида, либо винилалкиловых эфиров.

8.4. СЛОЖНЫЕ ВИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ. ВНИЛАЦЕТАТ

Сложные виниловые эфиры $\text{RCOO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ получают винилированием карбоновых кислот при давлении $\sim 1,5$ МПа и температуре $\sim 423-523$ К в присутствии солей цинка соответствующих кислот.

Полимеры сложных виниловых эфиров карбоновых кислот - термопластичные, эластичные ($R = C_5-C_{12}$) или воскообразные ($R > C_{12}$) полимеры. Наибольшее значение из сложных поливиниловых эфиров имеет поливинилацетат. Полимер винилпропионата – ингибитор неблагоприятных биологических про

цессов при длительном хранении зерна, а сам винилпропионат - внутренний пластификатор при сополимеризации с винилхлоридом, винилиденхлоридом, винилацетатом.

Винилацетат (виниловый эфир уксусной кислоты) является одним из важнейших мономеров в производстве пластических масс, в частности поливинилацетатных полимеров. Первое упоминание о винилацетате относится к 1909 г., а в 1912 г. он был впервые получен и выделен Ф. Клатте.

Винилацетат - бесцветная жидкость с т. пл. - 373,2 К, т. кип.- 345,7 К, n_d^{20} 1,3953, d_4^{20} 0,9342. Хорошо растворим в обычных органических растворителях, растворимость в воде при 293 К составляет 2,0-2,4% (мас.). Винилацетат образует азеотропные смеси с водой, спиртами, углеводородами.

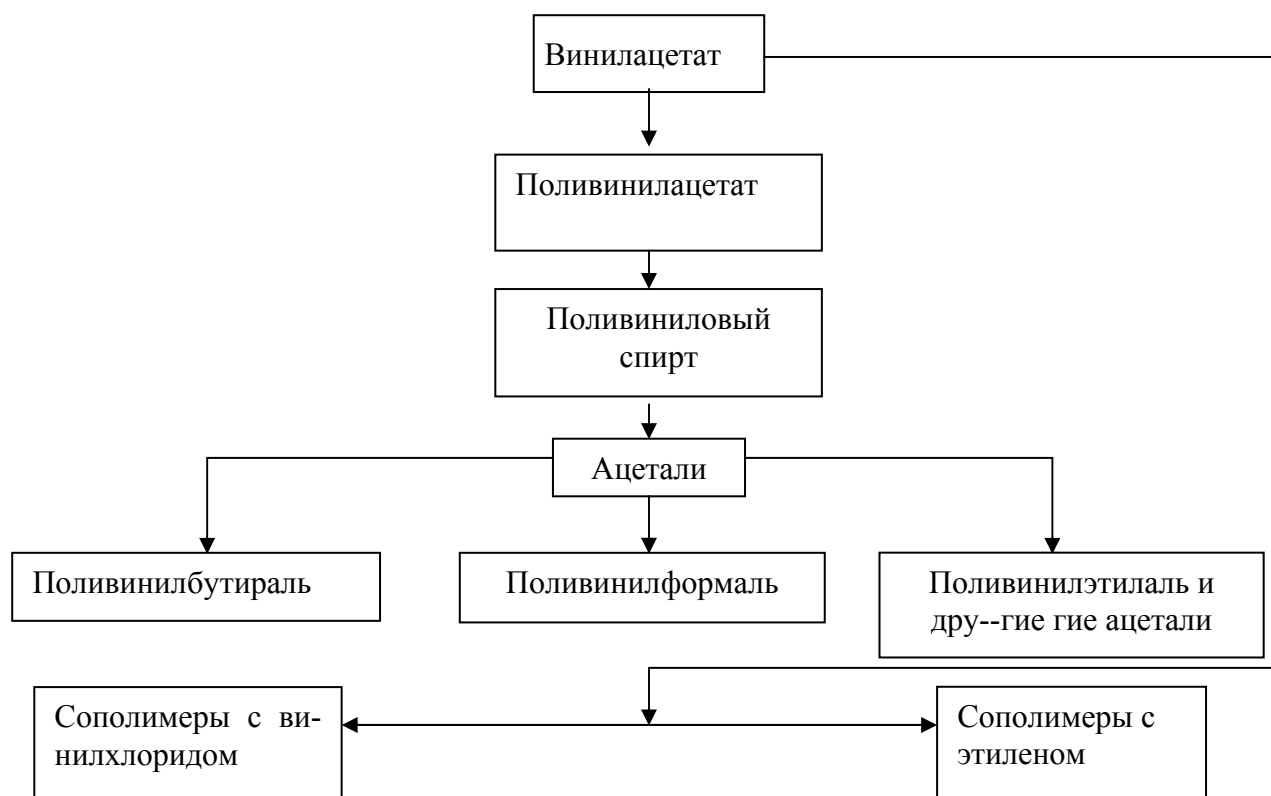
Полимерные материалы, полученные на основе винилацетата, обладают рядом ценных свойств: хорошими адгезионными и связующими свойствами, светостойкостью, хорошими оптическими, электроизоляционными, волокнообразующими, механическими свойствами. Это определяет широкий спектр использования полимерных материалов на основе винилацетата в различных областях промышленности. Винилацетат хорош и для совместной полимеризации с этиленом и винилхлоридом. Из производных винилацетата наибольшим спросом пользуются сополимеры винилацетата с дибутилмалеатом, дибутилфумаратом, 2-этилгексилакрилатом. Широко применяется также поливинилбутираль, предназначенный для изготовления безосколочных стекол.

На схеме 8.1 показаны основные направления применения винилацетата.

В производстве винилацетата в качестве сырья используют ацетилен, этилен, ацетальдегид или метанол. Конкурентоспособность того или иного метода в значительной степени определяется доступностью и стоимостью исходных продуктов. До 1967 г. винилацетат производился только из ацетилена и уксусной кислоты парофазным методом.

В 1981 г. уже 66% производимого в мире винилацетата вырабатывалось на базе этилена и уксусной кислоты, 33% - на основе ацетилена и уксусной кислоты и 1% - из ацетальдегида и уксусного ангидрида. В последние годы наблюдается тенденция к переходу на более дешевые и доступные виды сырья. Например, в США винилацетат производят на основе метанола, в Западной Европе - в основном производят на базе этилена.

Схема 8.1

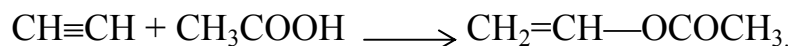


Синтез винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты

Винилацетат из ацетилена и уксусной кислоты может быть получен по двум технологическим вариантам: жидкофазном и газофазном.

Жидкофазный метод получения винилацетата. Производство винилацетата по жидкофазному способу было впервые начато в Канаде в 1920 г. и позднее в Италии, Франции, Бельгии и других странах.

Жидкофазный синтез винилацетата протекает в присутствии азотнокислой закиси ртути или фосфорнокислой ртути в качестве катализатора:



В качестве промотирующих добавок используют трифторид бора, фосфор- и кремнийвольфрамовые кислоты, ртутную соль фтороводородной и мышьяковистой кислоты и др.

В качестве побочного продукта образуется этилидендиацетат, который в присутствии бензосульфоната или оксида алюминия разлагается с образованием винилацетата и уксусной кислоты:



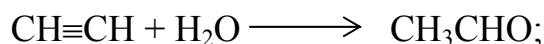
Жидкофазную технологию производства винилацетата в промышленности в настоящее время практически не применяют из-за ее нерентабельности.

Парофазный метод получения винилацетата. Впервые промышленное производство винилацетата в паровой фазе из ацетилена было организовано в Германии в 1928 г.

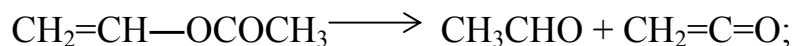
Как катализатор в процессе парофазного синтеза используется ацетат цинка, нанесенный на активированный уголь или другой носитель с развитой поверхностью. В качестве активного компонента можно применять также ацетат кадмия или смесь ацетатов цинка и кадмия. Кроме активированного угля носителями могут служить также оксид алюминия, пемза, силикагель. Как промотирующую добавку используют бихромат калия.

Парофазный синтез винилацетата сопровождается образованием до 60% побочных продуктов, из которых самым значительным является ацетальдегид; его содержание в винилацетате-сырце составляет 0,5-1,8%. В условиях синтеза ацетальдегид может получаться в результате протекания следующих реакций:

- гидратации ацетилена



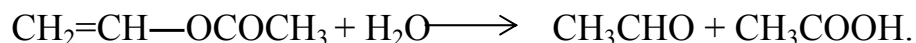
- разложения винилацетата с образованием кетена



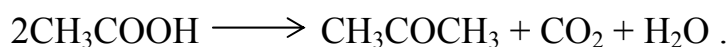
кетен далее присоединяется к уксусной кислоте с образованием уксусного ангидрида:



- гидролиза винилацетата



Вода, необходимая для этой реакции, содержится в качестве примеси в уксусной кислоте или образуется в результате разложения уксусной кислоты:



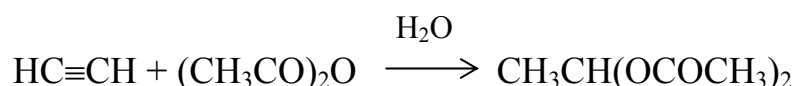
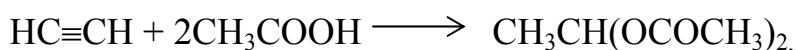
Другим побочным продуктом является кротоновый альдегид, который образуется в результате альдольной конденсации ацетальдегида и последующего разложения альдоля на кротоновый альдегид и воду:



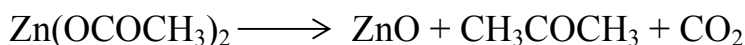
При высоком мольном соотношении уксусной кислоты и ацетиленового этилидендиацетата реагирует со второй молекулой уксусной кислоты с образованием этилидендиацетата:



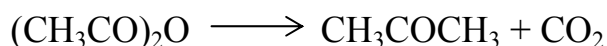
Этилидендиацетат образуется также при присоединении ацетиленового этилидендиацетата к двум молекулам уксусной кислоты или уксусному ангидриду:



Кроме того, в результате разложения уксусной кислоты образуется и ацетон, который может получаться также и в результате разложения ацетата цинка:

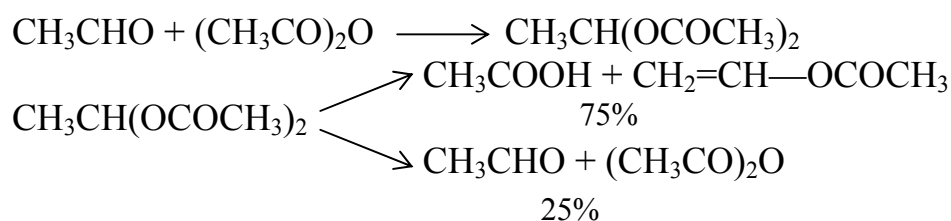


и разложения уксусного ангидрида:



Синтез винилацетата из ацетальдегида и уксусного ангидрида

Способ получения винилацетата путем взаимодействия ацетальдегида с уксусным ангидридом с образованием этилидендиацетата и последующего его разложения с образованием винилацетата был запатентован в 1934 г. Перкинсом (США). Обе реакции могут быть осуществлены последовательно в одном реакторе без промежуточного вывода полупродукта:



Реакцию проводят в жидкой фазе в присутствии в качестве катализатора 0,4% серной кислоты. В качестве катализатора можно использовать также бензол- или толуолсульфоновую кислоту. При 383-390 К реакция протекает с 50-60%-ным выходом целевого продукта. Один из вариантов этого процесса реализован в колонне, состоящей из 60 тарелок, при температуре в нижней части колонны 413 К и в верхней - 363-383 К. Принципиальная технологическая схема производства винилацетата по этому методу представлена на рис. 8.3.

Ацетальдегид и уксусный ангидрид вводят в реакционный аппарат 1. Продукты реакции в виде дистиллята выводят из реактора сверху, жидкий остаток подают в испаритель 2, работающий под вакуумом, в котором происходит отделение твердых частиц. Продукты испарения конденсируют и возвращают в реактор. Из дистиллята, поступающего из реактора 1 в колонну 4, выделяют высококипящие побочные продукты, а из верхней части колонны отбирают легкокипящие продукты, которые и подают в ректификационную колонну 5.

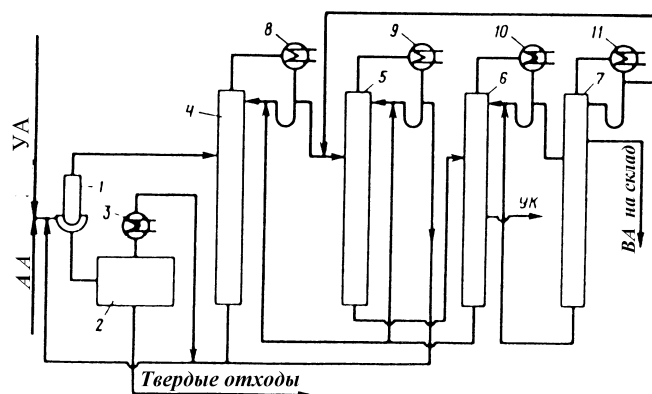


Рис. 8.3. Принципиальная технологическая схема производства винилацетата (ВА) из ацетальдегида и уксусного ангидрида

1 – реактор; 2 – испаритель; 3, 8-11 – теплообменники; 4 – реакционная колонна; 5 – ректификационная колонна отделения легких фракций; 6 – ректификационная колонна выделения уксусной кислоты; 7 – ректификационная колонна выделения винилацетата ВА.

Потоки: I – ацетальдегид; II – уксусный ангидрид; III – винилацетат; IV – твердые отходы; V – уксусная кислота

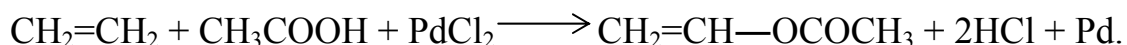
Головную фракцию колонны 5, содержащую ацетальдегид и другие низкокипящие соединения, смешивают с кубовой жидкостью реакционной колонны 4 и возвращают в реактор 1. Кубовую жидкость ректификационной колонны 5 подают в колонну 6, из которой удаляют уксусную кислоту .

Кубовый остаток возвращают в реакционную колонну и колонну для разделения легких фракций. Головная фракция колонны 6 поступает в ректификационную колонну 7, из которой винилацетат выделяют в виде бокового потока. Дистиллят направляют в колонну 5 для разделения легких фракций, а кубовую жидкость - в колонну 6 выделения уксусной кислоты.

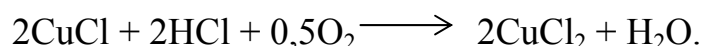
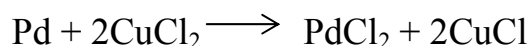
Синтез винилацетата из этилена и уксусной кислоты

Жидкофазный метод получения винилацетата. В промышленности получение винилацетата из этилена и уксусной кислоты осуществляют двумя методами: жидкофазным и парофазным. Научные основы жидкофазного способа получения винилацетата из этилена и уксусной кислоты были разработаны в Советском Союзе И.И. Моисеевым и М.Н. Варгафтиком. В качестве катализатора применяли соли палладия, а в качестве сокатализатора для окисления металлического палладия - карбоновые кислоты, соли меди или кислород. Промышленное производство винилацетата на основе этилена жидкофазным методом впервые было осуществлено в 1966 г. английской фирмой "АйСиАй".

Процесс осуществляют в интервале температур 353-403 К и давлении 1,0-7,0 МПа. Образование винилацетата из этилена и уксусной кислоты в присутствии соли палладия можно представить следующим уравнением:

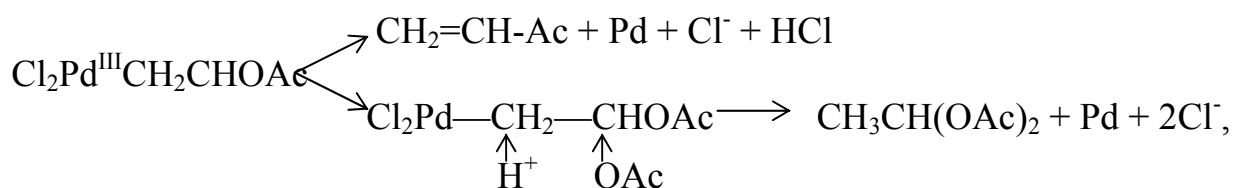
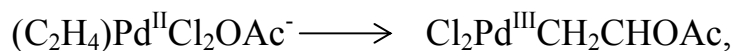
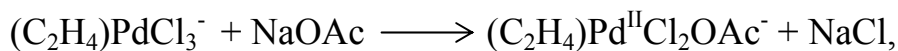
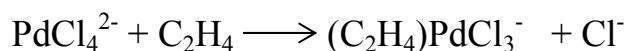


Высвобождающийся в результате каталитического цикла металлический палладий вновь переводится в степень окисления +2 путем взаимодействия с редокс-системой, в качестве которой используют соли любого поливалентного металла, имеющего большой потенциал окисления, предпочтительно соли меди. Для поддержания меди в степени окисления +2 в реактор периодически или непрерывно добавляют соляную кислоту:



Как правило, к катализаторному раствору добавляют карбоксилаты щелочных или щелочноземельных металлов, например ацетаты лития, калия, натрия и

др. В настоящее время установлено, что процесс образования винилацетата и этилидендиацетата протекает по следующему механизму:



где Ac –ацетил.

В качестве побочных продуктов синтеза винилацетата образуются ацетальдегид, диоксид углерода, вода; в небольших количествах этилидендиацетат, моно- и диацетаты гликоля, щавелевая кислота, β -хлорацетат и ряд других соединений. Самым значительным из них является ацетальдегид, содержание которого колеблется в интервале 20-50%, а самым нежелательным побочным продуктом - щавелевая кислота, которая образует с ионами палладия и меди нерастворимые в катализаторном растворе оксалаты.

Производство винилацетата из этилена и уксусной кислоты в жидкой фазе осуществляют по одно- или двухстадийной схеме. Принципиальная технологическая схема одностадийного варианта процесса представлена на рис. 8.4.

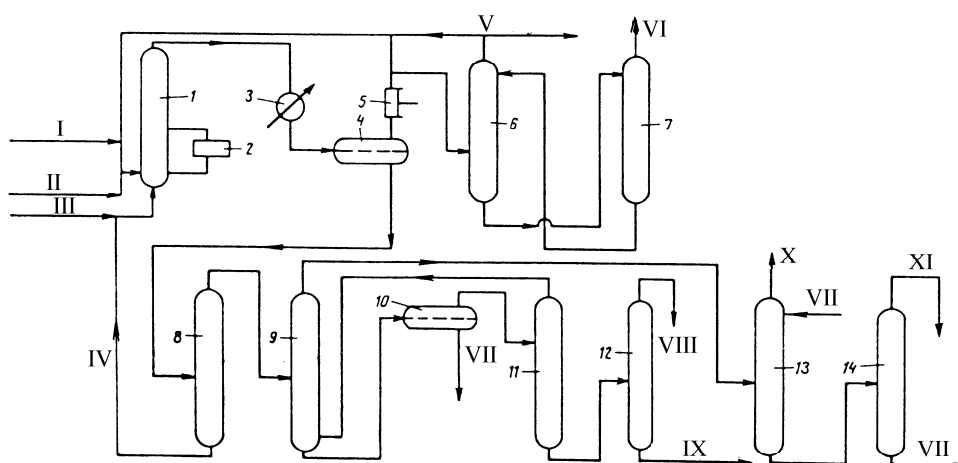


Рис. 8.4. Принципиальная технологическая схема жидкофазного одностадийного процесса получения винилацетата (ВА)

1 – реактор; 2 – узел регенерации катализатора; 3 – конденсатор; 4 – приемник сырца; 5 – компрессор; 6 – абсорбер CO_2 ; 7 – десорбер; 8 – колонна выделения уксусной кислоты; 9 – колонна выделения ацетальдегидной фракции; 10 – сепаратор; 11 – колонна азеотропной осушки ВА; 12 – колонна выделения ВА; 13 – колонна экстрактивной ректификации; 14 – колонна выделения ацетальдегида.

Потоки: I – кислород; II – этилен; III – уксусная кислота; IV – регенерированная уксусная кислота; V – отходящие газы; VI – CO_2 ; VII – вода; VIII – винулацетат; IX – высококипящие примеси; X – легколетучие примеси; XI – ацетальдегид

Смесь этилена с кислородом и рециркулирующим газом, а также смесь свежей и регенерированной уксусной кислоты поступают в барботажный реактор 1. Несконденсировавшиеся газы после очистки от диоксида углерода возвращаются в рецикл, а конденсат направляется на ректификацию с выделением в качестве товарных продуктов ацетальдегида и винулацетата. Производительность катализатора в зависимости от условий составляет 50-200 г/л кат·ч.

При проведении процесса в две стадии реакционная среда, содержащая катализатор, циркулирует между зоной синтеза, в которой она контактирует с этиленом, и зоной регенеративного окисления, в которой она контактирует с кислородом. Достоинством этого способа является невозможность образования взрывоопасных смесей в силу того, что кислород и этилен подают в катализаторный раствор в разных зонах. Конверсия по этилену приближается к 100%.

Парофазный метод получения винулацетата. Синтез винулацетата парофазным методом осуществляют пропуском смеси этилена, кислорода и паров уксусной кислоты через слой твердого катализатора при высоких температуре и давлении. В качестве катализатора применяют металлы группы платины, осажденные на различных пористых носителях. Содержание платиновых металлов составляет 0,1-10% (мас.). В качестве сокатализаторов используют ацетаты щелочных или щелочноземельных металлов или их смеси в количестве от 1,0 до 20%. В качестве носителя используют активированный уголь, оксид алюминия, силикагель и др. Процесс проводят при 373-523 К и давлении 0,5-1,0 МПа. В этих условиях конверсия этилена составляет 2-10%, уксусной кислоты - 10-30% и кислорода - 50-80%. Выход винулацетата колеблется от 50 до 500 г/л (кат.)·ч.

Основными побочными продуктами являются диоксид углерода и вода, которые получаются в результате глубокого окисления этилена. В незначительных количествах образуются также ацетальдегид, ацетон, этилацетат, метилацетат и акролеин, количество которых не превышает одной сотой доли процента.

Промышленные установки производства винилацетата из этилена и уксусной кислоты парофазным методом работают по лицензиям фирм "Байер" и "Нейшнл Дистиллерс". Технологическая схема производства винилацетата, реализованная фирмой "Нейшнл Дистиллерс", представлена на рис. 8.5.

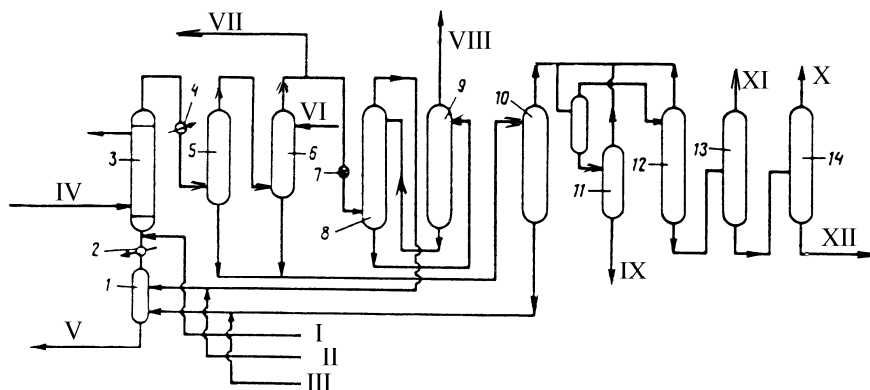


Рис. 8.5. Принципиальная технологическая схема парофазного процесса получения винилацетата (ВА)

1 – испаритель уксусной кислоты; 2 – подогреватель парогазовой смеси; 3 – реактор; 4 – холодильник; 5, 6 – скрубберы; 7 – компрессор; 8 – абсорбер CO_2 ; 9 – десорбер; 10 – колонна выделения уксусной кислоты; 11 – стриперная (отгонка легких фракций) колонна; 12 – колонна осушки ВА; 13 – колонна выделения легколетучих примесей; 14 – колонна выделения ВА

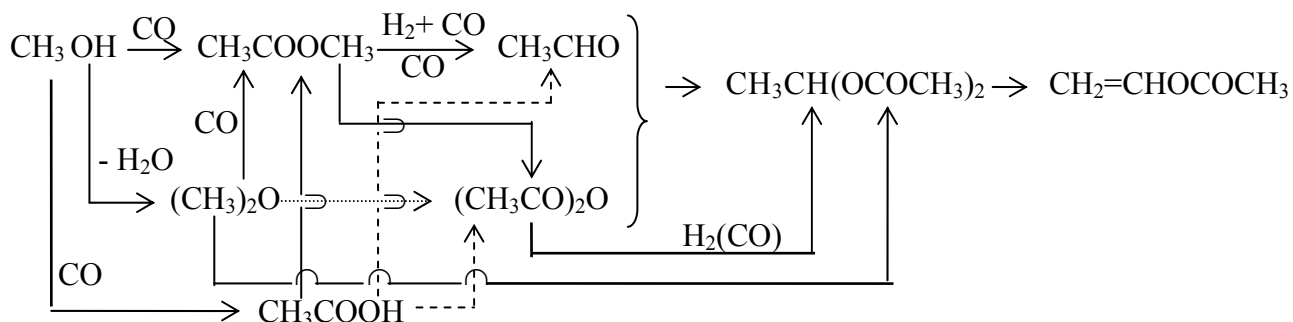
Потоки: I – кислород; II – этилен; III – уксусная кислота; IV – перегретая вода; V – уксусная кислота; VI – вода; VII – отходящие газы; VIII – диоксид углерода; IX – сточные воды; X – винилацетат; XI – легколетучие примеси; XII – высококипящие примеси

Процесс проводят в трубчатом реакторе 3, в трубки которого загружают твердый катализатор. Съем тепла экзотермической реакции осуществляется подачей перегретого конденсата в межтрубное пространство реактора. Процесс протекает при 423-473 К и давлении 0,5-1,0 МПа. Реакционная парогазовая смесь после охлаждения в теплообменнике поступает на конденсацию в скруббер 6, орошаемый уксусной кислотой. Конденсат идет на ректификацию, а несконденсировавшиеся газы, в основном этилен и диоксид углерода, поступают для очистки в скруббер 5, орошаемый водой, и затем в скруббер, орошаемый горячим водным раствором едкого кали. В результате получают винилацетат-ректификат, регенерированную уксусную кислоту, а также фракцию легколетучих и высококипящих примесей, отправляемых на сжигание. Отделение винилацетата от этилацетата осуществляют с помощью экстрактивной ректификации, в качестве экстрагентов применяют этиленгликоль или пропиленгликоль, а также воду и уксусную кислоту.

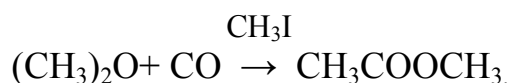
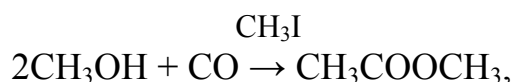
Синтез винилацетата из альтернативных источников сырья

Основным сырьем в производстве винилацетата являются этилен и ацетилен. Однако непрерывный рост стоимости нефтехимического этилена и ацетилена предполагает пересмотр сырьевой базы для получения винилацетата и возможный переход на использование в качестве сырья продуктов коксохимии и химии C_1 -соединений.

Основные пути получения винилацетата из метанола и его производных представлены ниже:

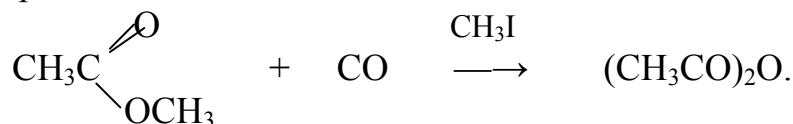


Первой стадией процесса является получение метилацетата карбонилированием метанола или диметилового эфира. Получение метилацетата этерификацией метанола уксусной кислотой общеизвестно, однако в настоящее время сформировалось перспективное направление производства метилацетата карбонилированием метанола или диметилового эфира.

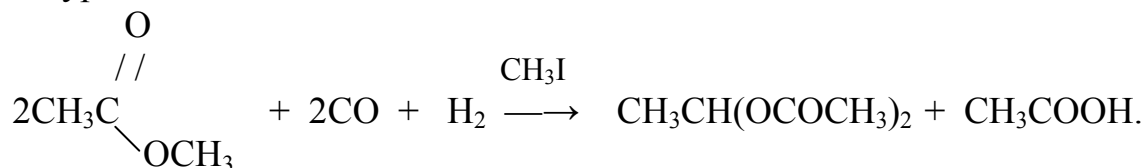


В качестве катализаторов используют соединения родия, палладия или никеля, нанесенные на инертный носитель, например, активированный уголь. В качестве промотора применяют иодистый метил. Использование диметилового эфира в качестве сырья в процессе карбонилирования до метилацетата имеет явные преимущества по сравнению с метанолом.

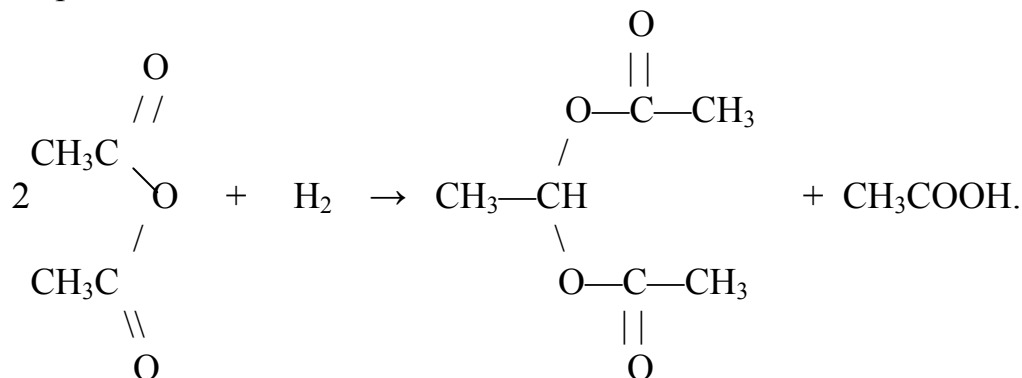
На второй стадии происходит карбонилирование метилацетата в уксусный ангидрид:



Процесс превращения метилацетата в этилидендиацетат протекает согласно уравнению



Этилидендиацетат может быть получен также гидрированием уксусного ангидрида:

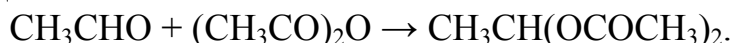


Реакция протекает в две стадии.

На первой происходит гидрогенолиз части уксусного ангидрида в ацетальдегид и уксусную кислоту:



На второй стадии образовавшийся альдегид конденсируется с оставшимся ангидридом:



Изменяя соотношение уксусного ангидрида и водорода, можно направить реакцию в сторону преимущественного образования этилидендиацетата. Избирательность процесса по этилидендиацетату также существенно повышается в присутствии незначительных количеств CO. В качестве побочного продукта присутствует этилацетат.

В качестве катализаторов используют соединения металлов VIII группы, преимущественно соединения палладия. Процесс осуществляют в интервале температур 373-473 К и давлении 2,0-8,0 Мпа. Максимальный выход этилидендиацетата при гидрировании уксусного ангидрида на PdCl₂ в среде трихлорбензола составляет 83,5%.

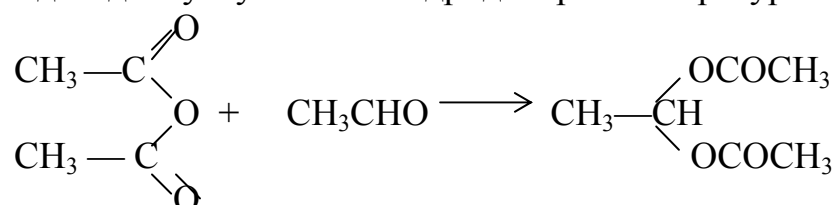
Хорошие результаты получаются при гидрировании уксусного ангидрида в присутствии рутениевого катализатора с использованием в качестве промотора метилиодида CH₃I.

Получение этилидендиацетата по методу фирмы "Пан Америкен Петролеум" (США). Этилидендиацетат (1,1-ацетоксиэтан, диацетат ацетальдегида) CH₃CH(OCOCH₃)₂ – сложный эфир несуществующего в свободном виде этилиденевого спирта CH₃CH(OH)₂.

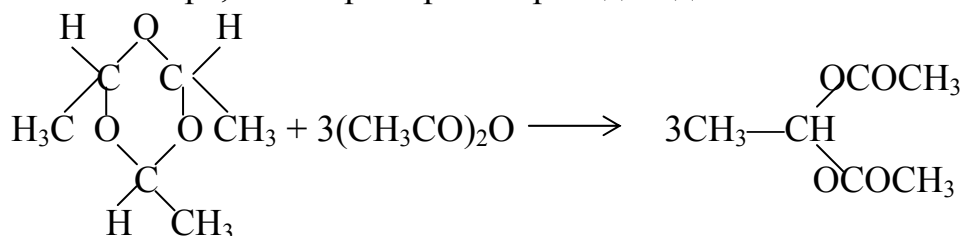
Этилидендиацетат представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с резким характерным запахом. Ниже представлены физические свойства этилидендиацетата:

Температура, К	
кипения.....	442
плавления.....	291,9
вспышки	340
воспламенения	347
самовоспламенения.....	673
d_4^{20} , г/см ³	1,074
n_D^{20}	1,3985

Этилидендиацетат был впервые синтезирован Гюнтером в 1858 г. нагреванием ацетальдегида и уксусного ангидрида при температуре ~ 453 К:



В качестве катализатора реакции ацетилирования уксусного ангидрида могут применяться минеральные кислоты, ZnCl_2 . Ацетальдегид можно использовать в виде как мономера, так и тримера – паральдегида:



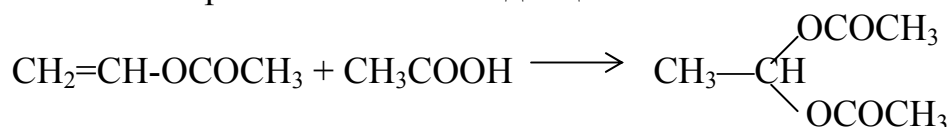
По разработанному фирмой "Пан Америкен Петролеум" способу в реакционную зону вводят эквимольное количество ацетальдегида, уксусного ангидрида и 0,1% ZnCl_2 . Реакцию проводят при 373 К. Она протекает практически мгновенно с селективностью по этилидендиацетату 88,3%, по уксусному ангидриду 7,4%. Кроме того, образуются уксусная кислота (3,6%), ацетальдегид (0,3%), винилацетат (0,18%). Далее из этилидендиацетата получают винилацетат.

Получение этилидендиацетата из ацетилена и уксусной кислоты. В 1912 г. Клатте осуществил синтез этилидендиацетата из ацетилена и уксусной кислоты на ртутных катализаторах. Вместе с этилидендиацетатом образовывалось небольшое количество винилацетата (2-5%). Избирательность процесса по этилидендиацетату или винилацетату определялась применяемым катализатором.

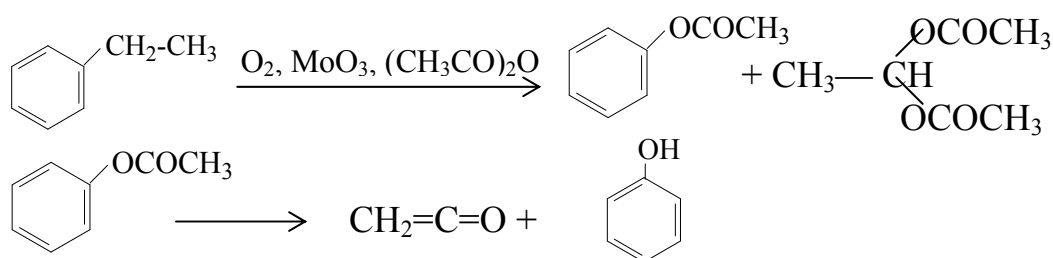
Фирма "Рон Пуленк"(Франция) разработала способ получения этилидендиацетата или винилацетата по реакции уксусной кислоты с ацетиленом на ката-

литической системе, включающей HgO и сульфоновую кислоту $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3$. Введение в каталитическую систему дополнительно $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, обладающего гидратирующими свойствами, и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, имеющего окислительные свойства, может привести к образованию не только этилендиацетата или винилацетата, но и других эфиров гомологического ряда. Оптимальная концентрация $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, проявляющего промотирующее влияние на реакцию, составляет $\sim 2\%$ от массы катализатора.

Получение винилацетата по методу фирмы "Империл Кемикал Индустри". Разработан способ получения винилацетата взаимодействием ацетилен и уксусной кислоты на Zn-Co-Hg -хромитном катализаторе. Необходимым условием образования винилацетата с высокой селективностью является соблюдение мольного соотношения ацетилен и уксусной кислоты, равного 3:1. Недостаточно высокое мольное соотношение ацетилен и уксусной кислоты приводит к взаимодействию образующегося в ходе реакции винилацетата с уксусной кислотой с образованием этилендиацетата:



Получение винилацетата по методу фирмы "Сантек Инкорпорейшн". Одним из наиболее интересных методов синтеза винилацетата через промежуточное образование этилидендиацетата является способ каталитического окисления этилбензола, разработанный фирмой «Сантеч Инкорпорейшн» (США). Метод заключается в окислении этилбензола в жидкой фазе кислородом или воздухом при умеренных давлении и температуре в присутствии уксусного ангидрида, сильноокислотного катализатора и персульфатного инициатора или MoO_3 :

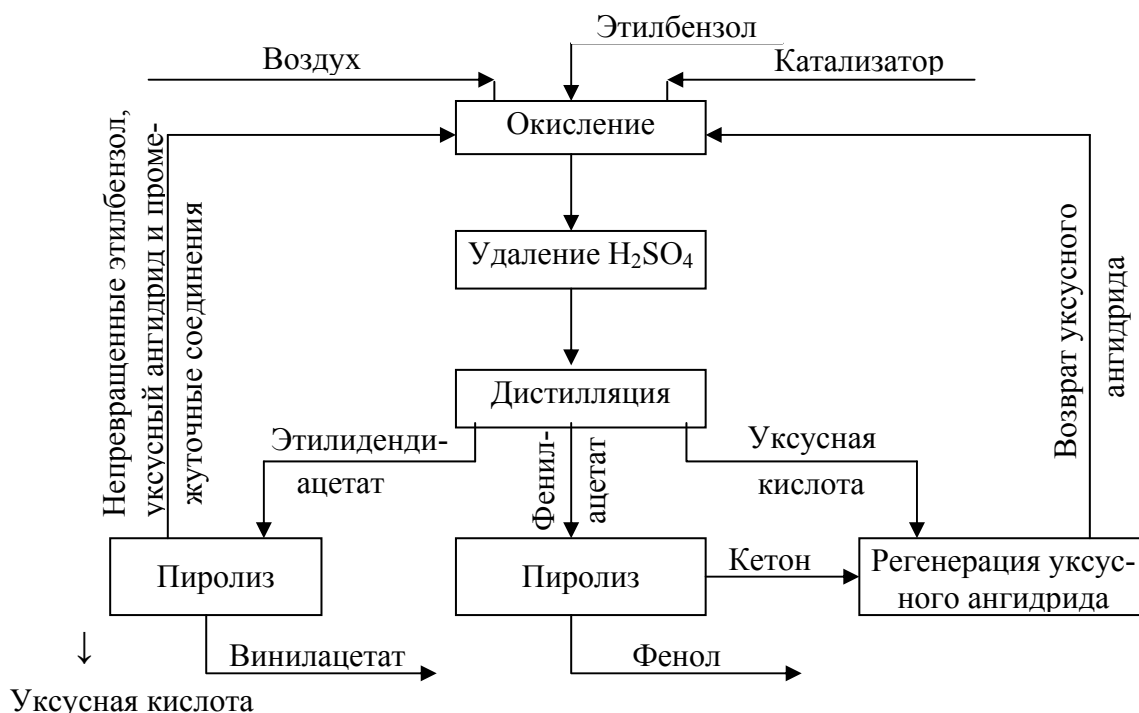


Массовое соотношение этилбензола и уксусного ангидрида находится в интервале от 50:1 до 1:10 (предпочтительно от 10:1 до 2:1), отношение серной кислоты к этилбензолу колеблется от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ (предпочтительно от $1 \cdot 10^{-3}$). Реакция осуществляется в интервале 423-523 К. Давление обеспечивается введением в автоклав воздуха или смеси кислорода с азотом в соотношении $\text{O}_2:\text{N}_2$ от 10:1 до 1:20. Из персульфатов наиболее эффективными являются $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или H_2SO_5 ; содержание каждого из них варьируется в пределах от 10^{-3} до 0,1 г в расчете на 1 г этилбензола.

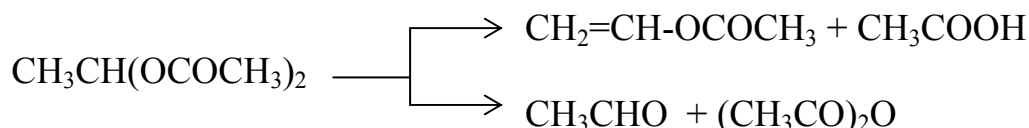
Блок-схема получения винилацетата окислением этилбензола через этилидендиацетат и фенол приведена на схеме 8.2.

Схема 8.2



Фенилацетат, этилидендиацетат и уксусную кислоту разделяют вакуумной ректификацией. Регенерированный фенилацетат на следующей стадии подвергают разложению до фенола и кетена при 773-1273 К (предпочтительно 898 К) в присутствии триэтилфосфата с последующим разделением потоков фенола и кетена. Взаимодействие кетена и уксусной кислоты приводит к образованию уксусного ангидрида. Этилидендиацетат пиролизуют до винилацетата и уксусной кислоты при 443 К и 10,7 МПа в присутствии бензолсульфокислоты в качестве катализатора.

Получение винилацетата каталитическим разложением этилидендиацетата. Основная трудность при получении винилацетата из этилидендиацетата заключается в протекании параллельно основной реакции также реакции образования ацетальдегида и уксусного ангидрида:



При этом скорость образования ацетальдегида и уксусного альдегида значительно выше, чем скорость синтеза винилацетата и уксусной кислоты. Для увеличения выхода винилацетата необходимо тщательно выбирать катализатор. В

качестве катализатора в лабораторной практике используют серную, фосфорную кислоты, толуолсульфокислоту и некоторые другие.

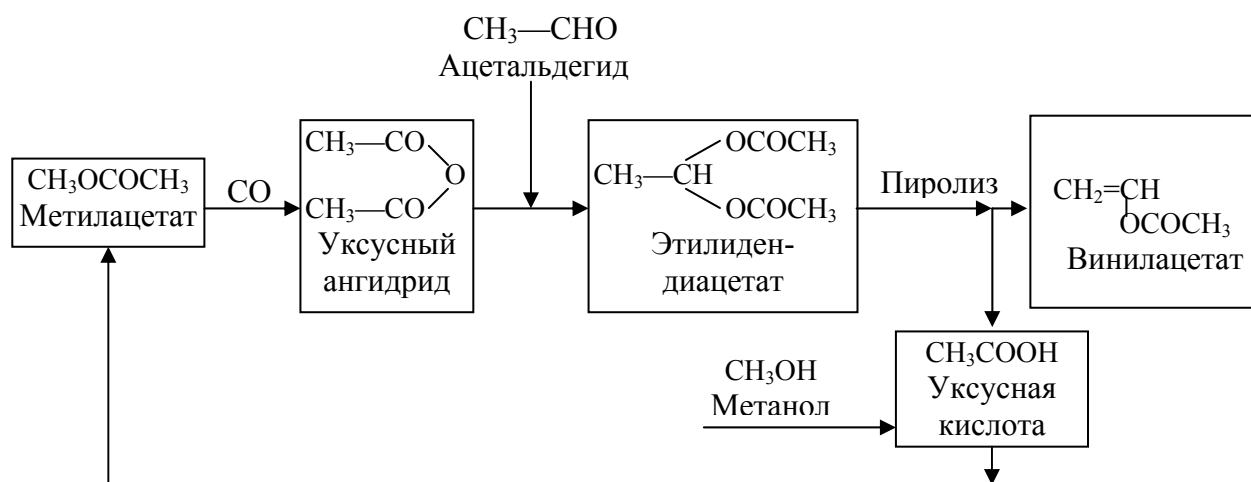
Ароматические сульфокислоты обеспечивают наибольший выход винилацетата и селективность процесса, а также сохраняют свою активность в течение длительного времени. Количество катализатора варьируется в интервале 15-40% от массы этилидендиацетата. Например, бензо- или толуолсульфокислоту можно применять в количестве 15-25% от массы этилидендиацетата, тогда как сульфокислоты со значительно большей молекулярной массой, например нафталинсульфокислоты, используют в несколько больших количествах.

Винилацетат и уксусную кислоту необходимо непрерывно удалять из реакционной зоны. Это позволяет сдвигать равновесие реакции в сторону образования целевого продукта, а также уменьшать вероятность полимеризации винилацетата.

Получение винилацетата по методу фирмы "Халкон". Фирма "Халкон" разработала свой процесс получения винилацетата. На первой стадии метилацетат карбонилируют в уксусный ангидрид. На второй стадии осуществляется ацетилирование вводимого в реакционную зону ацетальдегида уксусным ангидридом до этилидендиацетата, дальнейший пиролиз которого приводит к образованию винилацетата и уксусной кислоты. Уксусную кислоту этерифицируют метанолом до метилацетата и возвращают на первую стадию. Блок-схема процесса приведена ниже (схема 8.3).

Основной стадией этого процесса, несомненно, является синтез этилидендиацетата ацетилированием ацетальдегида уксусным ангидридом. Процесс проводят в температурном интервале 313-393 К. Рабочее давление необходимо только для поддержания реагентов в жидкой фазе. В качестве катализаторов могут быть использованы H_2SO_4 , BF_3 , сульфоновые кислоты. Ацетальдегид вводят в зону реакции в виде мономера, три- или тетрамера.

Схема 8.3



Пиролиз этилендиацетата осуществляют в температурном режиме 373-473 К и давлении 1,34 МПа. Парообразный продукт, содержащий этилидендиацетат, винилацетат, уксусную кислоту, непревращенные уксусный ангидрид и

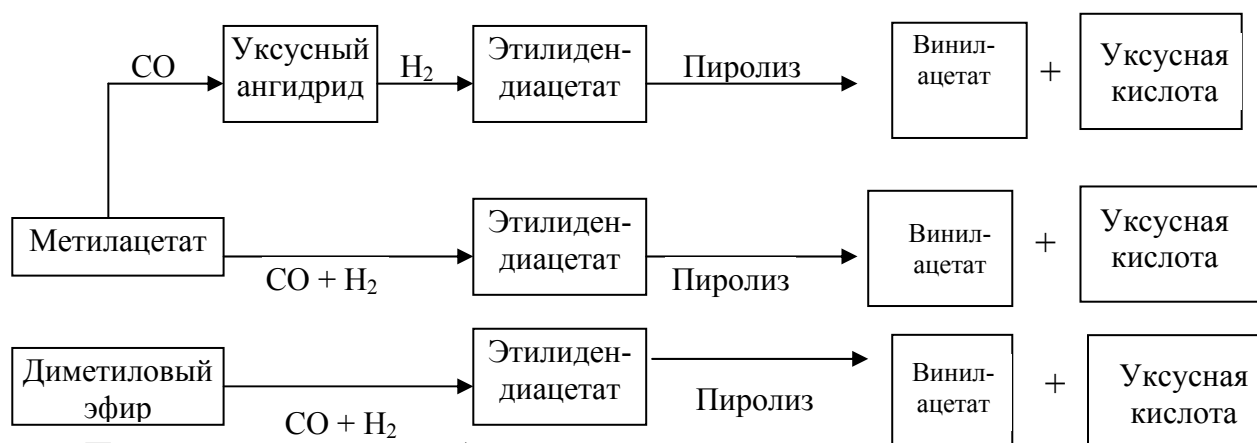
ацетальдегид, из зоны разложения направляют на фракционную перегонку. Винилацетат после перегонки отделяют в качестве товарного продукта, ацетальдегид и уксусный ангидрид возвращают в зону синтеза этилидендиацетата, а уксусную кислоту направляют на стадию этерификации.

Достоинством этого процесса является возможность применения для реакции карбонилирования в качестве базового сырья дешевого исходного метанола.

В 1980 г. фирма "Халкон" завершила создание технологического процесса производства винилацетата, отличающегося от первоначального метода тем, что стадия синтеза этилидендиацетата осуществляется не ацелированием ацетальдегида уксусным ангидридом, а гидрированием последнего или гидроформилированием метилацетата или диметилового эфира.

Блок-схема процесса приведена ниже (схема 8.4.)

Схема 8.4



При этом отпадает необходимость применения ацетальдегида, этилена, а также создания отдельного производства уксусной кислоты, но появляется возможность совместно с винилацетатом получать эквимольное количество уксусного ангидрида. Одновременно можно также производить уксусную кислоту и ацетальдегид. В качестве сырья для получения синтез-газа используют уголь.

Это одна из наиболее эффективных технологий, основанная на применении угля в качестве исходного сырья.

Получение винилацетата по методу фирмы "Курасики Рэйон". Фирма "Курасики Рэйон"(Япония) разработала одностадийный процесс получения винилацетата из ацетальдегида и уксусного ангидрида в присутствии в качестве катализатора смеси PdCl_2 с хлоридами или ацетатами металлов I и II групп Периодической системы элементов. Реакцию осуществляют при 313-373 К и непрерывном извлечении винилацетата как продукта реакции.

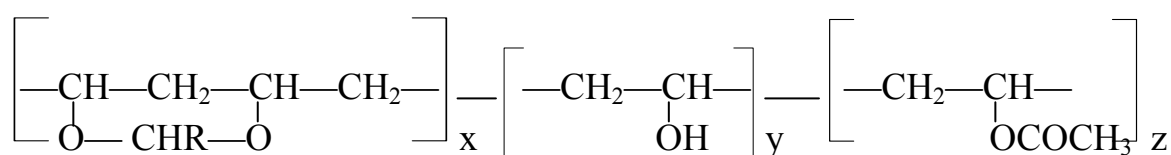
По одностадийному методу синтез винилацетата также проходит через промежуточное образование этилидендиацетата. При применении в качестве катализатора только PdCl_2 получается в основном этилидендиацетат. Добавле-

ние к хлориду палладия таких компонентов, как хлорид лития, катализирует процесс пиролиза этилидендиацетата до винилацетата и уксусной кислоты.

В начале XXI столетия ~ 66% производимого в мире винилацетата-мономера - вырабатывают из этилена, 33% - из ацетилен и 1% - из ацетальдегида и уксусного ангидрида. Имеется также устойчивый интерес к процессу получения винилацетата через этилидендиацетат.

8.5. ПРОИЗВОДНЫЕ ПОЛИВИЛОВОГО СПИРТА – ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛИ

Поливинилацетали сами по себе или в виде сополимеров

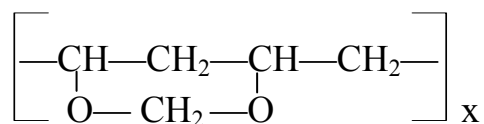


где R = H, Alk, фурфурильная и другие группы, являются важнейшими производными поливинилового спирта, имеющими большое техническое значение. Они получают обычно конденсацией поливинилового спирта с различными альдегидами или гидролизом поливинилацетата с последующим присоединением альдегида (или кетона) к образовавшемуся поливинилово спирту.

Впервые поливинилацеталь был синтезирован В. Германом и В. Генелем в 1927 г., а первое промышленное производство поливинилацеталей было организовано в Канаде в 1932 г.

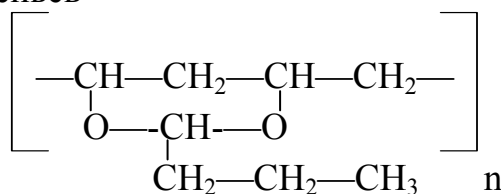
Наибольшее промышленное значение имеют поливинилформаль, поливинилбутираль, поливинилэтилаль, поливинилформальэтилаль и поливинилкеталь.

Поливинилформаль содержит винилформальные звенья



Его получают ацеталированием поливинилового спирта формальдегидом в водной среде при 363-368 К в присутствии в качестве катализатора соляной или какой-либо другой кислоты. Выход продукта составляет 68-72%. Поливинилформаль применяют главным образом для производства электроизоляционных лаков, стойких к действию масел, жиров, как связующее при изготовлении магнитных лент для звуко- и видеозаписи. Из смесей поливинилформалья с синтетическими каучуками, имеющими повышенную ударную вязкость, формуют изделия для машиностроения и электротехники.

Поливинилбутираль – аморфный бесцветный полимер, содержащий 65-78% винилбутиральных звеньев



а также 32-19% винилспиртовых и до 3% винилацетатных звеньев. В промышленности поливинилбутираль получают обработкой масляным альдегидом поливинилового спирта в водной среде, а также его суспензии в органических растворителях, в которых поливинилбутираль растворяется. Пластифицированный поливинилбутираль применяют в производстве бесосколочных стекол типа триплекс, спиртовые растворы поливинилбутираля используют для изготовления некоторых синтетических клеев (типа БФ), лаков, грунтовок, эмалей. Методом газопламенного напыления поливинилбутираля на металлические изделия получают антикоррозионные и декоративные покрытия.

Поливинилэтилаль содержит винилэтиральные, винилспиртовые и винилацетатные звенья. Его используют для производства лаков и политур, пластифицированный полимер перерабатывают литьем под давлением, экструзией и выдуванием.

Поливинилформальэтилаль содержит винилметилральные, винилэтиральные, винилспиртовые и винилацетатные звенья. Его применяют для производства электроизоляционных лаков.

Поливинилкеталь, получаемый взаимодействием поливинилового спирта с циклогексаноном, содержит винилкетальные, винилспиртовые и винилацетатные звенья. Его используют в композициях с резольными и другими термореактивными смолами для изготовления термостойких клеев и высокопрочных термостойких эмалей, для изоляции проводов и деталей электротехнических приборов.

Глава 9

МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ

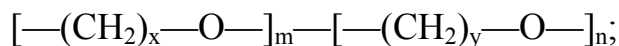
Простые алифатические или ароматические полиэфиры – гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи регулярно повторяющиеся звенья ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$).

К простым алифатическим полиэфирам относятся:

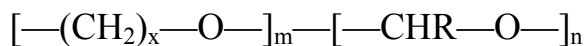
полиацетали ($-\text{CHR}-\text{O}-$)_n, где R=H, Alk;

полиалкиленоксиды [$-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-$]_n;

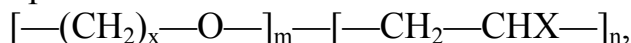
сополимеры алкиленоксидов друг с другом



с другими ацетальями

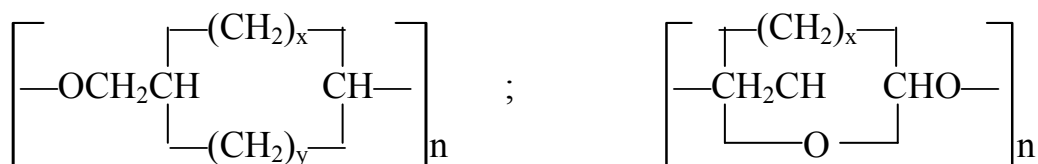


или виниловыми мономерами

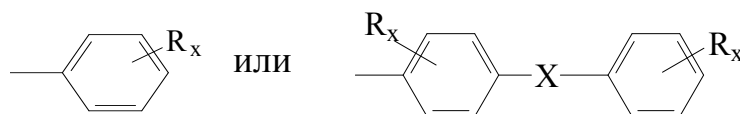


где X = H или какой-либо заместитель.

Простые полиэфиры включают также циклические полиалкиленоксиды и полидиэпоксиды:



Простые ароматические полиэфиры – полиариленоксиды - содержат в основной цепи один или два ароматических фрагмента ($-\text{OAr}-$)_n или ($-\text{OArOAr}'-$)_n, где Ar и Ar' не равны:

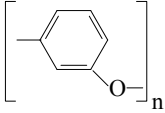
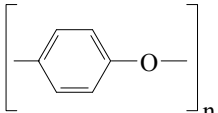
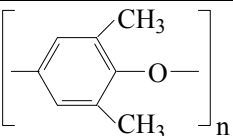
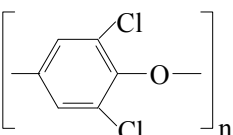
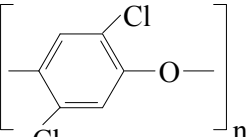
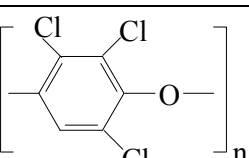


(R_x = H, Alk, Alkenyl, Hal, C₆H₅; X - электроноакцепторная или электронодонорная группа).

Для простых полиэфиров алифатического ряда благодаря высокой гибкости макромолекул характерны низкие температуры стеклования и плавления – от 203 до 273 К и от 313 до 453 К соответственно. Свойства простых полиэфиров зависят от строения элементарного звена в большей степени, чем свойства полиолефинов. Например, полиформальдегид – твердый жесткий кристаллический полимер (т. пл. 451-453 К). Введение еще одной метиленовой группы в элементарное звено приводит к снижению температуры плавления до 339 К и возрастанию эластичности. С увеличением числа последовательно соединенных метиленовых групп в звене полиэфира температура плавления проходит через минимум 308 К (для политриметиленоксида) и затем повышается до 403 К (для полиэтилена высокой плотности). Все незамещенные полимеры этого ряда – кристаллические вещества (табл. 9.1).

Таблица 9.1

**Температуры стеклования и плавления
некоторых простых ароматических полиэфиров**

Полимер	Т. стекл., К	Т. пл. кристаллической фазы, К
	393-403	-
	356	565
	478	540
	463-468	-
	543-546	-
	458-461	-

	433	623
	478	-
	428	521
	423	-
	453	523

Наличие полярных групп и высокая гибкость макромолекул обуславливают относительно хорошую растворимость простых полиэфиров. Они, однако, характеризуются значительно меньшей термической стойкостью, чем полиолефины.

Из простых полиэфиров наибольшее практическое применение нашли полиформальдегид, полиметилен-, полиэтилен- и полипропиленоксиды, полиацетальдегид, политетрагидрофуран, пентапласт, пропиленоксидный и эпихлоргидриновые каучуки, полифениленоксиды, полиариленсульфоны, поли-1,4-эпоксидциклогексан, поли-1,2,5,6-диэпоксигексан, поли-1,2-эпоксидциклогексан.

9.1. ФОРМАЛЬДЕГИД

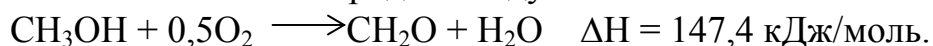
Формальдегид $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ – мономер, широко применяемый для получения полиформальдегида. Полиформальдегид (полиметиленоксид, полиоксиметилен) $[\text{—CH}_2\text{—O—}]_n$ - полимер со степенью полимеризации выше 1000, т. пл. 448-453 К, т. стекл. 213 К. Он растворяется только в моногидрате гексафторацетона и гексафторацетоноксиде.

Полиформальдегид применяют, главным образом, как литьевой конструкционный материал в машино-, автомобиле- и приборостроении, для выработки полиформальдегидных волокон, которые используются для производства фильтровальных тканей, рыболовных изделий, канатов и швейных ниток. По теплостойкости полиформальдегидные волокна уступают полиамидным, но превосходят полипропиленовые. Они устойчивы в органических растворителях, нефтепродуктах, щелочах, к действию микроорганизмов, но недостаточно устойчивы в минеральных кислотах.

В промышленности полиформальдегид получают анионной или катионной гомополимеризацией формальдегида и катионной сополимеризацией формальдегида или триоксана.

9.1.1 Механизм и катализаторы окислительного дегидрирования метанола

Основной промышленный метод получения формальдегида - окислительное дегидрирование метанола кислородом воздуха:



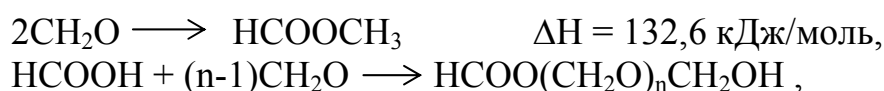
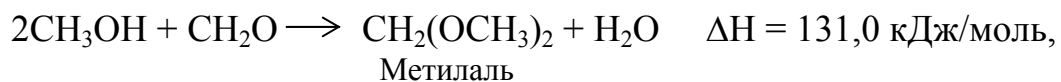
Процесс осуществляют в присутствии твердых катализаторов, как правило, серебряных и в значительно меньших масштабах – оксидных.

Первая промышленная установка окислительного дегидрирования метанола на медном катализаторе была построена в Германии в начале 90-х годов XIX века. В качестве сырья использовали метанол лесохимического происхождения. В 20-е годы XX-ого столетия были разработаны серебряные катализаторы, существенно более эффективные, чем медные.

Механизм окислительного дегидрирования метанола

Окислительное дегидрирование метанола сопровождается реакцией простого дегидрирования и рядом других побочных реакций:

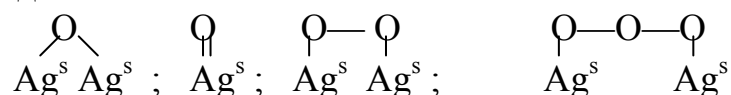




Константа равновесия реакции окислительного дегидрирования значительно выше, чем реакции простого дегидрирования. Это означает, что реакция может развиваться до практически полного исчерпания реагента - в данном случае, кислорода, взятого в недостаточном количестве. Степень превращения метанола по целевой реакции окислительного дегидрирования составляет ~60%, а по остальным реакциям - 10%. Подавляющее большинство побочных реакций экзотермичны и поэтому суммарный тепловой эффект положителен. Реально процесс осуществляется без отвода тепла, т.е. в условиях адиабатического режима.

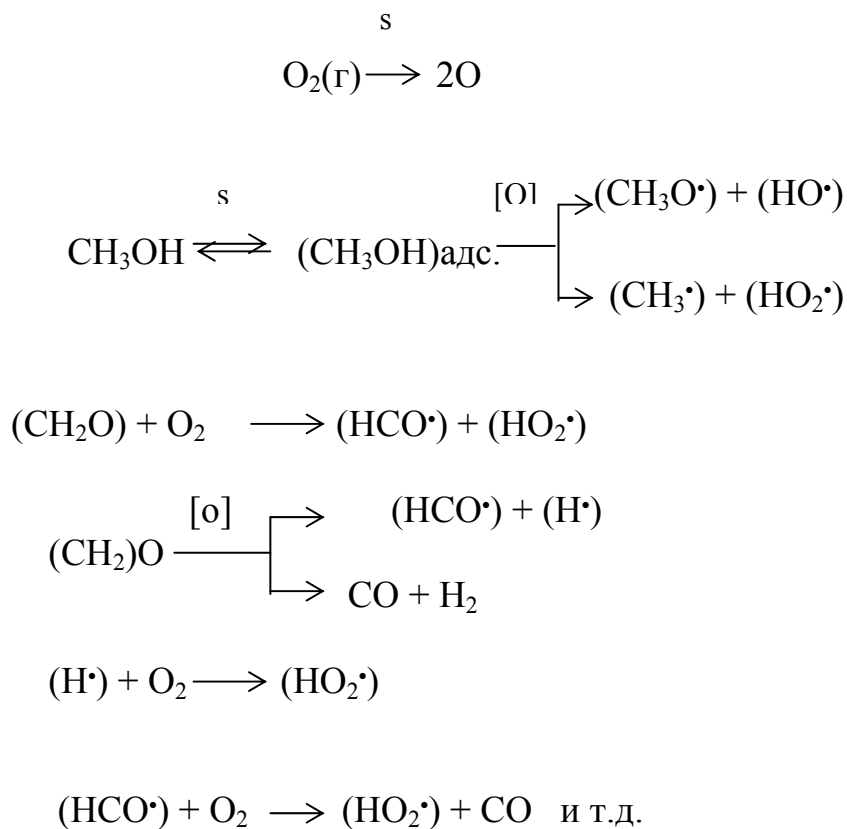
Рассмотрение приведенных выше реакций показывает, что ключевые превращения протекают с увеличением объема, а побочные - как с увеличением объема, так и с уменьшением объема реакционной смеси. В связи с тем, что реакционная смесь разбавлена азотом, система мало чувствительна к изменению давления (объема). Термодинамические расчеты показали, что изменение общего давления от 0,01 до 1 МПа практически не влияет на состав продуктов.

Активными центрами катализатора дегидрирования являются поверхностные оксиды серебра, на которых сорбируются метанол и кислород. В процессе хемосорбции кислорода осуществляется перенос заряда с атомов серебра на адсорбированный кислород, и поверхность заряжается отрицательно. При степени покрытия серебра кислородом до 0,10-0,12 см³ О₂/м² Ag, т.е. в пределах покрытия поверхности монослоем кислорода, один атом кислорода связан с двумя поверхностными атомами серебра (Ag₂O). С увеличением степени окисления до 0,22-0,26 см³ О₂/м² Ag преобладают соединения, в которых атом кислорода связан с одним атомом поверхностного серебра (Ag^s или Ag^s₂O₂). При дальнейшем возрастании степени окисления образуются структуры с большим содержанием кислорода на один атом серебра. Структуры всех типов можно представить в виде:



Каталитическая специфичность серебра объясняется особым состоянием кислорода на серебре. В то время, как на других металлах при активированной адсорбции кислорода возникают только атомные ионы O^{\cdot} (или $O^{2\cdot}$), вызывающие окисление исходного продукта до диоксида углерода, на серебре возникают поверхностные молекулярные ионы типа O_2^{\cdot} (или $O_2^{2\cdot}$). За мягкое окисление метанола в формальдегид ответственен относительно прочно связанный с катализатором ион O^{\cdot} . Более прочно связанный с поверхностью ион $O^{2\cdot}$ способствует образованию формальдегида по реакции дегидрирования метанола. Исследования по окислению спиртов на серебре в условиях наложения на катализатор электрического заряда показали, что отрицательный заряд увеличивает выход формальдегида, а положительный - уменьшает. Наложение отрицательного заряда, т.е. избыток электронов, увеличивает долю ионов O_2^{\cdot} и O^{\cdot} , наиболее прочно связанных с поверхностью катализатора, и селективность процесса повышается. Таким образом, превращение метанола в формальдегид на серебре - окислительно-восстановительная реакция.

Под действием хемосорбированного на поверхности серебра кислорода происходит ассоциативная адсорбция метанола, который, в отличие от кислорода, распадается не на ионы, а на радикалы. Методами ЯМР-, ЭПР- и масс-спектрологии было найдено, что при 653-903 К на поверхности серебра образуются свободные радикалы: $\cdot CH_3$, $\cdot OH$, HO_2^{\cdot} . Некоторые из протекающих на поверхности реакций можно представить схемой:



Как свободные радикалы, так и молекулы реагентов, могут диффундировать с поверхности в объем. Большинство побочных реакций развивается под влиянием высокой температуры в свободном пространстве между зернами катализатора, а также в объеме под слоем катализатора до зоны резкого охлаждения (закалки) продуктов реакции. К числу этих превращений относятся реакции полного окисления и распада, протекающие по свободнорадикальному цепному механизму.

При температурах, применяемых обычно на практике, скорость превращения метанола в формальдегид лимитируется подводом реагентов к поверхности зерен катализатора, т.е. процесс протекает во внешнедиффузионной области. Кинетическая область протекания процесса реализуется при температуре ниже 573 К. Выход формальдегида и степень конверсии метанола в этих условиях не превышают соответственно 3,6 и 4,6% (мол.), рис. 9.1.

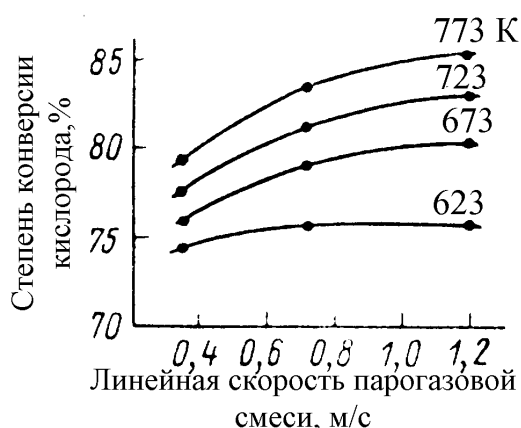


Рис. 9.1. Зависимость степени конверсии кислорода от линейной скорости потока реагентов и от температуры реакции
Циркуляционно-проточная установка, катализатор – нарезанная серебряная проволока 0,5-1,0 мм)

При температурах выше 643-673 К процесс переходит в область внешней диффузии. Протекание процесса в диффузионной области обуславливает значительную разность концентраций реагентов и продуктов реакции на поверхности серебра и в потоке. Само химическое взаимодействие между реагентами происходит очень быстро и разогрев катализатора настолько велик, что он оказывается достаточным для поддержания высокой температуры реакции.

Термодинамический расчет равновесия реакции дегидрирования (1) и окислительного дегидрирования (2) метанола в формальдегид в интервале температур 573-1073 К показывает, что равновесие существенно смещено в сторону образования продуктов реакции. При этом значения константы равновесия реакции окислительного дегидрирования (2) метанола на 5-20 порядков выше соответствующих значений для простого дегидрирования (1), рис. 9.2.

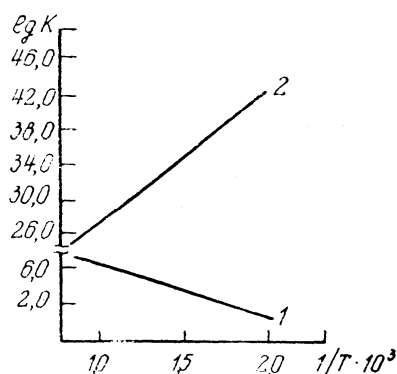


Рис. 9.2. Температурная зависимость константы равновесия реакции дегидрирования (1) и окислительного дегидрирования (2) метанола в формальдегид.

Итак, реакция (1) может протекать до практически полного исчерпания компонента, взятого в недостаточном количестве. Поскольку таким компонентом является кислород, последний расходуется полностью, а метанол подвергается лишь дегидрированию и распаду. Согласно расчетам мольная доля метанола, израсходованного на окислительное дегидрирование в условиях технологического процесса, составляет 60%, а на дегидрирование - 40%.

Если на входе в реактор метанольно-воздушная смесь нагрета до 413-433 К, то температура в слое катализатора за счет разогрева достигает 923-1023 К. Основным параметром, позволяющим регулировать температуру процесса, является соотношение кислород:метанол. Чем больше кислорода подается в реактор с сырьем, тем выше температура в реакторе. Зависимость показателей процесса от температуры представлена на рис. 9.3. Как видно из рисунка, с повышением температуры степень конверсии (1) метанола возрастает.

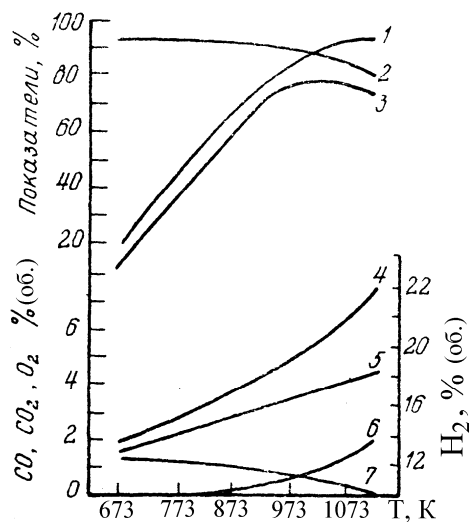


Рис. 9.3. Зависимость параметров процесса и состава отходящих газов от температуры реакции
Катализатор - 20% серебра на алюмосиликате, нагрузка по метанолу - 2500 кг/м² · ч; сырье - 90%-й метанол.

1 - степень конверсии метанола; 2 - селективность по формальдегиду; 3 - выход формальдегида; 4-7 - содержание в отходящих газах H₂, CO, CO₂ и O₂ соответственно.

Селективность процесса (2) практически постоянна при повышении температуры от 673 до 973 К, но с дальнейшим ростом температуры она снижается. Выход (содержание) водорода и оксидов углерода (4-6) с увеличением температуры возрастает.

Поскольку на выходе из слоя катализатора реакция образования формальдегида практически прекращается, а термический распад продолжается, селективность процесса уменьшается. В связи с этим продукты реакции подвергают закалке, т.е. резкому охлаждению на выходе из реактора путем смешения

ния с хладоагентом. Закалку проводят путем впрыскивания формалина, воды или охлажденных отходящих газов в продукты реакции. Чаще всего для охлаждения продуктов реакции используют установку теплообменника под слоем катализатора.

В реакции окислительного дегидрирования метанола стехиометрически на 1 моль метанола расходуется 0,5 моля кислорода. Однако если использовать метанольно-воздушную смесь с мольным отношением $O_2:CH_3OH$, равным 0,5, то система будет находиться во взрывоопасном состоянии. Поэтому на практике мольное отношение $O_2:CH_3OH$ поддерживают на уровне 0,3-0,33. Разбавление исходной смеси инертными газами или абгазами сужает концентрационные пределы взрывоопасной области, так как парциальное давление паров метанола и воздуха уменьшается, что позволяет значительно увеличить мольное соотношение кислород : метанол без изменения температуры. Разбавление спиртовоздушной смеси инертными газами является одним из способов повышения общей конверсии метанола, которая достигает в этом случае 85-90%.

Противоположный характер носит изменение конверсии метанола: сначала она заметно возрастает, а затем ее рост замедляется, асимптотически приближаясь к 97-98%. Таким образом, оптимальным разбавлением является соотношение инертный газ : метанол, равное (5-3) : 1. Мольное соотношение кислород:метанол в этих случаях достигает 0,35-0,42. В качестве разбавителя применяют азот, аргон, абгазы.

В промышленных аппаратах линейная скорость поддерживается на уровне 0,7-1,5 м/с, что соответствует объемной скорости по жидкому сырью 24-33 ч⁻¹. Сопоставление этой величины с объемной скоростью процесса в кинетической области (0,2 ч⁻¹) свидетельствует о том, что производительность серебряного катализатора во внешнедиффузионной области примерно на два порядка выше, чем в кинетической.

Катализаторы окислительного дегидрирования метанола

На промышленных установках по получению формальдегида из метанола используют катализаторы трех типов: трегерные (нанесенные) серебряные, компактные серебряные и оксидные.

В качестве трегерного катализатора наибольшее распространение получил катализатор серебро на пемзе. Компактные катализаторы представлены серебряными сетками, губчатым серебром, кристаллами. В качестве оксидных катализаторов применяют оксиды кобальта, меди, марганца, кальция, бария и др.

Катализатор серебро на пемзе готовят путем пропитки пемзы водным раствором какой-либо соли серебра с последующим ее разложением и восстановлением до металла. Предварительно пемзу измельчают, просеивают и отмывают азотной кислотой от ионов железа.

Опыт эксплуатации серебряных катализаторов позволил сформулировать требования, которым должен удовлетворять носитель для серебра:

- устойчивость к нагреванию и колебаниям температуры в пределах 623-1173 К;
- сравнительно небольшая цельная поверхность, отсутствие пор небольшого диаметра (по этой причине для приготовления серебряных катализаторов неприменимы такие носители как силикагель, активный оксид алюминия, цеолиты);
- отсутствие четко выраженных кислотно-основных свойств, что повышало бы крекирующую способность и углеотложение (пемза практически нейтральна).

Пемза представляет собой пористый вулканический продукт, который образовался при быстром охлаждении лав, сопровождающемся интенсивным газовыделением. Ее усредненный химический массовый состав (в %): SiO_2 67-70, Al_2O_3 14,0-17,0, Fe_2O_3 0,9-1,6, TiO_2 0,13-0,24, MnO 0,06-0,09, MgO до 0,08, CaO 1,6-2,5, Na_2O 3,0-4,1, K_2O 3,0-3,9. На практике содержание серебра на носителе, как правило, составляет ~ 40%.

Общие сведения о технологии окислительного дегидрирования метанола

По своим каталитическим свойствам нанесенные серебряные катализаторы и массивное серебро практически не различаются.

Большое распространение получило модифицирование серебряного катализатора различными металлами и их оксидами. В качестве промоторов могут применяться оксиды цинка, бериллия, циркония, сурьмы и некоторых других.

Срок службы серебряных катализаторов существенно зависит от целого ряда параметров: от способа приготовления и состава контакта, от степени чистоты сырья, от природы материалов, из которых изготовлена аппаратура, от резких колебаний температуры и т.д. На практике продолжительность непрерывной работы образца колеблется от 2-3 до 18-24 мес. Активность катализатора может снижаться из-за отравления поверхности катализатора ядами, зауглероживания поверхности, изменения дисперсности серебра, потери механической прочности.

Дезактивирующее влияние на катализатор оказывают примеси, содержащиеся в исходном метаноле (они же могут образовываться в ходе превращения метанола в формальдегид): формиаты, карбонаты и бикарбонаты натрия. Кроме этого ядами являются соединения серы, свинца, железа и некоторых других элементов. Наиболее активным каталитическим ядом является легколетучий пентакарбонил железа. Чистоту применяемого метанола контролируют методом УФ-спектроскопии.

Каталитическими ядами являются также примеси, содержащиеся в "возвратном" метаноле, т.е. метаноле, отогнанном из формалина-сырца или из продуктов дальнейшей переработки формалина. К числу таких примесей относятся фенол, ацетальдегид, уксусная и муравьиная кислоты и некоторые другие соединения.

На рис. 9.4 представлена принципиальная технологическая схема производства формальдегида окислительным дегидрированием метанола на серебряном катализаторе.

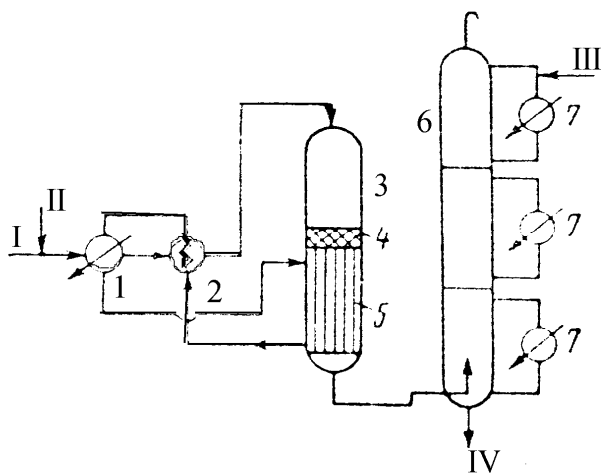


Рис. 9.4. Принципиальная технологическая схема получения формальдегида окислительным дегидрированием метанола на серебряном катализаторе

1 - испаритель; 2 - теплообменник; 3 - реактор; 4 - катализатор; 5 - подконтактный холодильник; 6 - абсорбер; 7 - теплообменник.

Потоки: I - воздух; II - метанол; III - вода; IV - метанольный формалин

Метанол, содержащий 20-25% воды, поступает в испаритель 1, в котором испаряется в токе воздуха. Паровоздушная смесь нагревается до 383 К в теплообменнике 2 и подается в верхнюю часть реактора 3. При пуске системы слой катализатора в реакторе разогревается до 523-573 К с помощью специальных электроподогревателей, а после "зажигания" слоя температура катализатора (873-973 К) поддерживается на заданном уровне за счет тепла реакции. Реакционная смесь затем охлаждается в подконтактном холодильнике 5, выполненном как одно целое с реактором. Далее газообразные продукты реакции поступают в абсорбер 6, где из них извлекают формальдегид и непрореагировавший метанол. Абсорбер, представляющий собой тарельчатую колонну, разделен на три секции. Нижняя секция орошается формалином, средняя - раствором, содержащим 15-20% формальдегида, а верхняя - чистой водой. Из низа абсорбера выходит товарный формалин. Степень конверсии метанола в зависимости от типа используемого серебряного катализатора может составлять от 77 до 97%.

Промышленные установки могут работать и под умеренным вакуумом, что улучшает экологическую обстановку на производстве. Однако большинство установок работает под небольшим избыточным давлением.

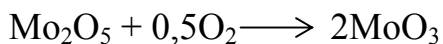
Промышленные установки могут работать и под умеренным вакуумом, что улучшает экологическую обстановку на производстве. Однако большинство установок работает под небольшим избыточным давлением.

9.1.2. Получение формальдегида

Синтез формальдегида на оксидных катализаторах

На практике в качестве оксидных катализаторов наибольшее распространение получила смесь оксидов железа (III) и молибдена (VI) с атомным соотношением молибдена и железа от 1,7 до 2,5. Катализатор готовят соосаждением соли трехвалентного железа, например нитрата или хлорида, с молибдатом аммония. При нагревании и прокалке исходная смесь превращается в твердый

раствор оксида молибдена (VI) в молибдате железа. Окисление метанола на оксидных катализаторах протекает по окислительно-восстановительному механизму:



или $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = 147 \text{ кДж/моль}$.

На оксидных катализаторах процесс проводят при 523-673 К и степени конверсии метанола 98-99%.

В табл. 9.2 сопоставляются процессы окислительного дегидрирования метанола на серебряных и оксидных катализаторах. Как видно из таблицы, оба метода имеют определенные достоинства и недостатки. Однако различия в расчетной себестоимости формальдегида не выходят за пределы погрешности расчетов.

Метод окислительного дегидрирования метанола на оксидном катализаторе реализован в промышленности фирмой "Монтэдисон".

Таблица 9.2

Сопоставление методов окислительной конверсии метанола

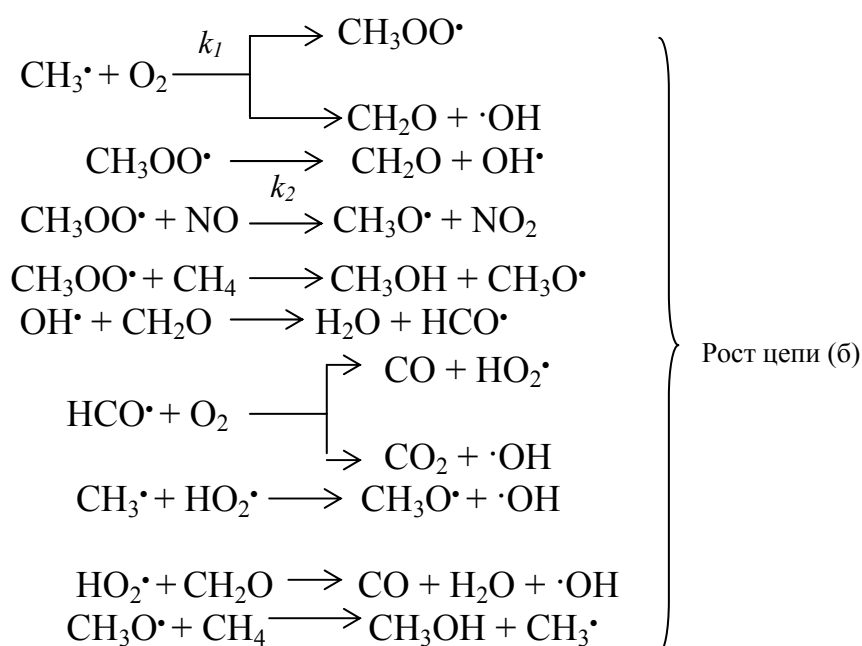
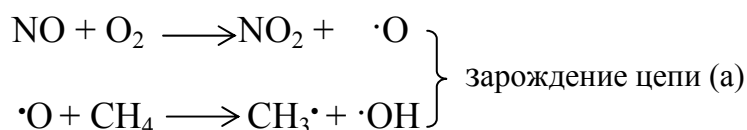
Метод	Достоинства	Недостатки
Серебряный	Практически нет ограничений по мощности единичной установки Простота конструкции реактора Низкая металлоемкость и энергоемкость Высокая производительность	Высокий расходный коэффициент по сырью Наличие в формалине до 8-11% метанола Повышенное содержание муравьиной кислоты в обезметанолённом формалине Расход драгоценного металла - серебра
Оксидный	Низкий расходный коэффициент по сырью Товарный формалин содержит не более 0,6-1% метанола и не выше 0,02% муравьиной кислоты	Повышенный расход энергии и воздуха Ограничения по единичной мощности установки Сложность эксплуатации и ремонта реактора Повышенная металлоемкость

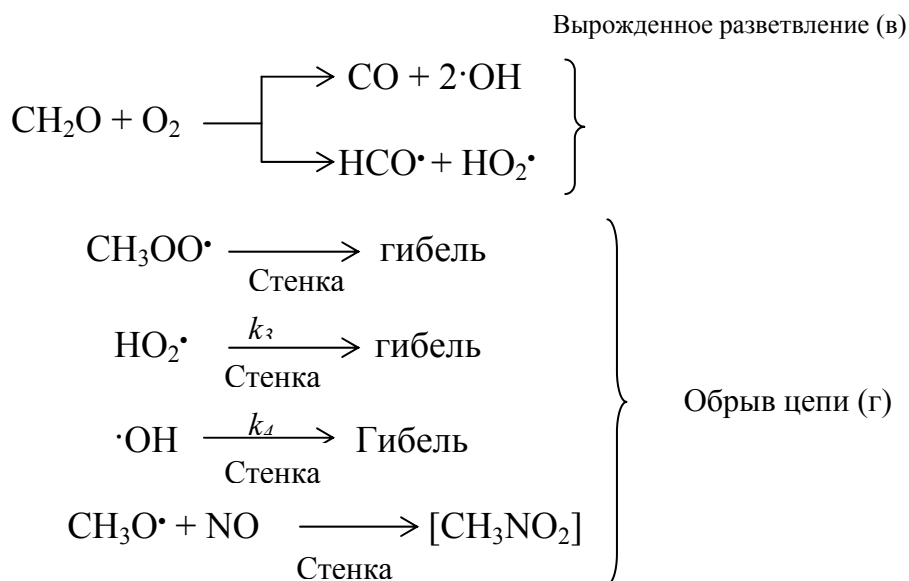
Окисление природных газов и низших алканов

Получение формальдегида прямым окислением природных газов с точки зрения доступности, низкой стоимости сырья и простоты технологии является предпочтительным по сравнению с довольно сложным многостадийным синтезом формальдегида через метанол. Однако на практике получение формальдегида окислением метана сопряжено с целым рядом трудностей, связанных в ос-

новном с недостаточной устойчивостью формальдегида в условиях реакции. Некаталитическое окисление метана с заметной скоростью происходит при температуре выше 873 К. В то же время термическое разложение формальдегида наблюдается уже при 673 К. Кроме того, образовавшийся формальдегид в присутствии кислорода легко подвергается дальнейшему окислению. Поэтому на практике окисление метана проводят при малых степенях конверсии, причем и в этих условиях селективность образования формальдегида невысока. В силу этих обстоятельств рассматриваемый метод не получил большого промышленного распространения.

Гомогенное окисление метана представляет собой типичную свободнорадикальную реакцию. В отсутствие инициатора реакция характеризуется наличием индукционного периода. Для его устранения или уменьшения к метано-воздушной смеси добавляют вещества, легко распадающиеся на свободные радикалы - чаще всего азотную кислоту или оксид азота, а также озон, пероксид водорода, летучие алкилы свинца, диметилловый эфир и др. В некоторых случаях в качестве окислителя можно применять диоксид углерода. Механизм окисления метана может быть описан следующей схемой:





Энергия активации суммарной реакции (а) равна 117, а реакции (б) 301 ± 13 кДж.

Превращение метана ускоряется при добавлении к исходной смеси продуктов окисления.

Для интенсификации процесса окисления можно использовать гетерогенные катализаторы, в частности кварц, алюмосиликаты и другие, и проводить процесс при 773-973 К. Для повышения активности алюмосиликаты пропитывают кислотами, например, фосфорной или борной.

Как правило, степень конверсии метана в процессе окисления не превышает 20% при селективности по формальдегиду 30-40%.

Получение формальдегида инициированным гомогенным газофазным окислением природного газа осуществлено в Германии. В качестве инициатора применяется смесь оксидов азота. Исходный природный газ смешивается с воздухом в соотношении 1:3,7. Полученную газовую смесь нагревают до 673 К за счет тепла продуктов окисления, после чего к ней добавляют 0,08% оксидов азота. Нагретую смесь направляют в трубчатый стальной реактор печного типа, футерованный керамикой. Температура реактора доводится до 873 К за счет сжигания части отходящих газов.

Продукты реакции охлаждаются до 473 К в теплообменнике и поступают в скруббер, орошаемый водой, в котором поглощается формальдегид с примесями метанола и муравьиной кислоты. Полученный раствор нейтрализуют и направляют на ректификацию. В качестве погона ректификационной колонны отбирают формалин, содержащий 34% формальдегида и 3% метанола. Выход формальдегида за проход (в расчете на свежий метан) равен ~ 3-5% при селективности по формальдегиду 10%. Из побочных продуктов 97% составляют оксиды углерода.

Окисление углеводородов $\text{C}_2\text{-C}_4$ имеет много общих характеристик с окислением метана, хотя имеются и специфические особенности. Технология этого процесса была реализована фирмой "Селаниз Кемикал" (США).

9.2. ЭТИЛЕНОКСИД

Полимер этиленоксида – полиэтиленоксид $[-\text{OCH}_2\text{CH}_2-]_n$, - растворяется в воде, бензоле, ацетонитриле, тетрахлориде углерода, хлороформе и некоторых других растворителях.

Низкомолекулярный полиэтиленоксид используют в текстильной промышленности как вспомогательное вещество, как загуститель в гидравлических жидкостях, в фармакологии и косметике, в производстве керамики, а также в производстве полиуретанов.

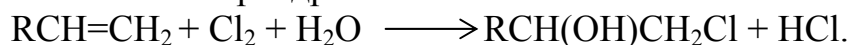
Высокомолекулярный полиэтиленоксид применяют в качестве флокулянта и коагулянта при обогащении руд, отделении и концентрировании осадков, взвесей, угольной пыли и др. Водорастворимые пленки из полиэтиленоксида используют для упаковки пищевых продуктов, красок, чернил, агрохимикатов. Полиэтиленоксид используют также для повышения эффективности вторичной нефтеотдачи. Блоксополимеры этиленоксида и пропиленоксида – неионогенные ПАВ.

Низкомолекулярный полиэтиленоксид получают полиприсоединением этиленоксида к гликолям. Высокомолекулярный полиэтиленоксид синтезируют полимеризацией этиленоксида в суспензии в среде осадителей полимера.

Из этиленоксида получают многие ценные продукты, например этиленгликоль, используемый для производства полиэтиленгликоля и полиэфирных волокон, антифризов, хладагентов, а также в качестве растворителя.

9.2.1. Получение этиленоксида через этиленхлоргидрин

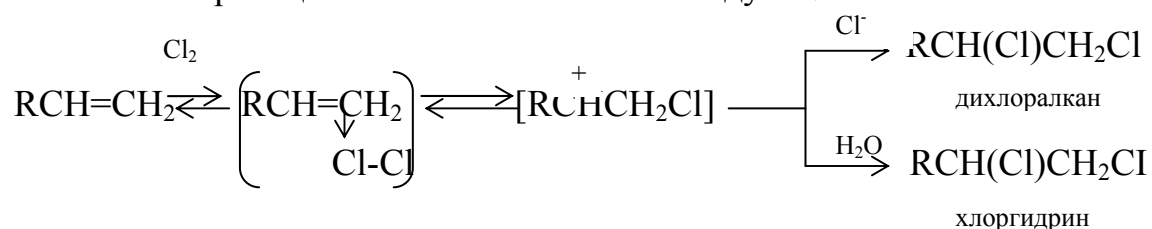
Процесс получения этиленоксида из этилена через этиленхлоргидрин в течение длительного времени являлся основным промышленным способом получения этиленоксида. По этой же технологии получают и пропиленоксид. В основе процесса лежит реакция гипохлоридрирования олефиновых углеводородов с образованием α -хлоргидринов:

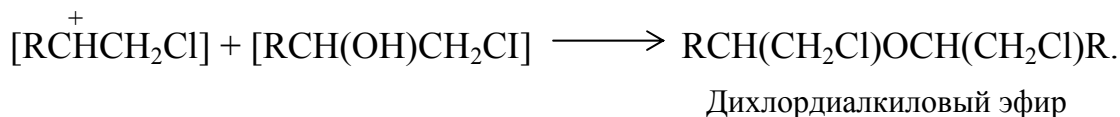


При хлоргидринировании аллилхлорида получают 1,3-хлоргидрин глицерина, который используется для производства эпихлоргидрина, являющегося мономером для получения полиэпоксидов и промежуточным продуктом в синтезе глицерина.

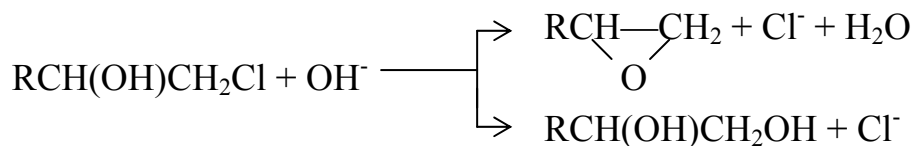
Процесс осуществляют либо при совместном пропускании хлора и олефина через воду, либо при барботаже олефина через слабокислый раствор хлорноватистой кислоты.

Механизм реакции может быть описан следующей схемой:



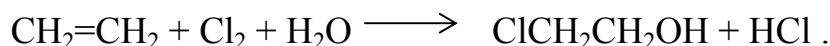


При гидролизе 1,2-хлоргидринов в основной среде образуются α -оксиды олефинов и гликоли-1,2:

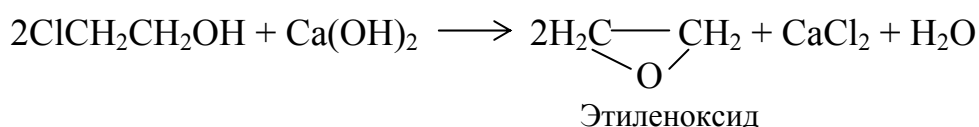


Процесс получения этиленоксида через этиленхлоргидрин протекает в две стадии.

На первой стадии из этилена и хлора в водной среде получают этиленхлоргидрин (гипохлорирование):



На второй - взаимодействием этиленхлоргидрина с основанием, например с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, получают этиленоксид:



Гипохлорирование проводят при 318 К. Этилен подают с 10%-ным избытком по отношению хлору. Концентрацию этиленхлоргидрина в реакционной смеси поддерживают на уровне 5%, чтобы свести к минимуму образование побочных продуктов. Выходящие из реактора газы, содержащие 10-20% этилена, охлаждают водой и нейтрализуют щелочью. Часть этих газов возвращают в реактор, а остальное, во избежание накопления в системе инертных примесей, сбрасывают в атмосферу.

Раствор этиленхлоргидрина, выходящий из реактора, смешивают с 10-12%-ным раствором известкового молока и подают в омылитель, в котором его подогревают острым паром до 369-375 К. Пары этиленоксида, воды, дихлорэтана и других хлорорганических продуктов из омылителя охлаждают до 313-323 К и направляют в ректификационную колонну для отделения этиленоксида.

Способ получения этиленоксида через этиленхлоргидрин отличается простотой оформления, низкими капиталовложениями и невысоким расходом электроэнергии.

К недостаткам процесса можно отнести большой расход хлора и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а также то обстоятельство, что получаемый в процессе разбавленный водный раствор хлорида кальция загрязнен различными примесями и не может быть

использован в промышленности. Поэтому производство этиленоксида через этиленхлоргидрин сопряжено с образованием большого количества сточных вод.

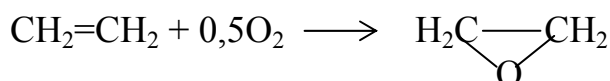
Этот способ получения этиленоксида устарел и в настоящее время теряет свое промышленное значение.

9.2.2. Прямое окисление этилена

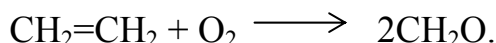
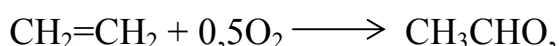
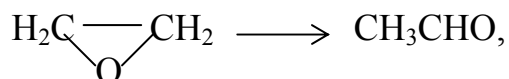
Впервые этиленоксид был получен прямым окислением этилена в 1931 г. одновременно Ленером в США и Лефортом во Франции.

Все промышленные процессы прямого окисления этилена до этиленоксида можно разделить на две группы: процессы, в которых используют воздух или обогащенный кислородом воздух, и процессы, в которых для окисления используют 99,5%-й кислород.

Первая установка по производству этиленоксида с использованием воздуха в качестве окислителя была введена в действие в 1937 г. фирмой "Юнион Карбайд". Прямое окисление этилена протекает в соответствии со схемой



Одновременно происходят реакции:



Процесс окисления проводят при 473-573 К. Реакция окисления этилена до этиленоксида экзотермична, выделяющееся тепло может значительно повысить температуру реакционной среды, вызвать образование точек перегрева в катализаторе и привести к снижению его производительности. Образование точек перегрева можно уменьшить путем осуществления процесса в двух реакционных зонах, расположенных последовательно.

Давление не оказывает прямого воздействия на выход целевого продукта. В промышленности процесс обычно проводят под давлением 1,0-2,3 МПа.

Обычно в промышленности применяют нанесенные серебряные катализаторы. В качестве носителей используют $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ размером 3-8 мм. Катализаторы готовят, пропитывая измельченный гранулированный носитель солями серебра, как правило, карбонатами, нитратами, лактатами или оксалатами. Про-

питанный носитель сушат, подвергают тепловой обработке при 523-673 К, в процессе которой соль серебра разлагается, и образуется металлическое серебро. В качестве промоторов используют соединения щелочных металлов: К, Cs, Rb.

Увеличение времени контакта приводит к возрастанию конверсии этилена, однако селективность при этом уменьшается.

Оптимальный состав газовой смеси, обедненной этиленом, содержит 4% этилена и 7% кислорода. При использовании газовых смесей с большим содержанием этилена [10-20 об.(%)] в них должно быть такое количество кислорода, чтобы мольное отношение этилена к кислороду составляло 7:1.

Количество ацетилена, сернистых соединений и диолефинов не должно превышать 0,001% каждого, так как они отравляют катализатор и образуют взрывоопасные смеси с кислородом.

Для исключения опасности взрыва в реакционную смесь вводят инертные газы – чаще всего азот, а также метан, этан. Состав безопасных газовых смесей приведен ниже.

Компоненты	Предельная концентрация, % (мол.)	Предпочтительная концентрация, % (мол.)
Этилен	5-40	20-35
Кислород	4-11	5-9
Метан + этан	15-85	40-70
Азот + аргон	3-8	7-15
CO ₂	3-15	5-10

Принципиальная технологическая схема получения этиленоксида приведена на рис. 9.5.

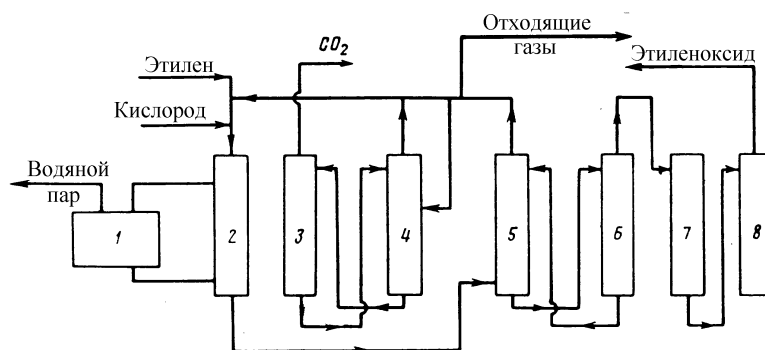


Рис. 9.5. Принципиальная технологическая схема получения этиленоксида по способу фирмы "Шелл"

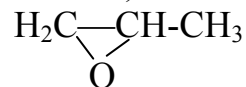
1 - генератор пара; 2 - реактор; 3 - колонна отдувки CO₂; 4 - абсорбер CO₂; 5 - абсорбер оксида этилена; 6 - колонна для отпарки оксида этилена; 7 - фракционная колонна; 8 - колонна для дегидратации.

Потоки: I- водяной пар; II – O₂; III – этилен; IV– CO₂; V- отходящие газы; VI- этиленоксид

Прямое окисление этилена является наиболее эффективным способом получения этиленоксида.

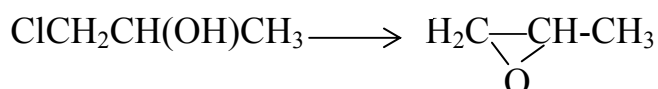
9.3. ПРОПИЛЕНОКСИД

Пропиленоксид (метилоксиран; 1,2-пропиленоксид)



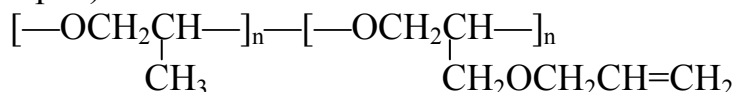
- бесцветная прозрачная жидкость с т. пл. 161 К, т. кип. 307,3 К, растворяется в большинстве органических растворителей и в воде: при 283 К растворяется 40,8% (мас.) пропиленоксида.

Пропиленоксид был получен Озером по реакции 1-хлорпропанола-2 с оксидом свинца и водой:



Сополимеры полипропиленоксида получают полиприсоединением пропиленоксида к гликолям – моно- и дипропиленгликолям, бутандиолам, триолам – глицерину, триметилпропану, пентаэритриту, сорбиту, глюкозе - и другим полифункциональным спиртам.

Низкомолекулярный полипропиленоксид и его сополимеры с этиленоксидом, тетрагидрофураном используют для производства полиуретанов, а сополимеры пропиленоксида с аллилглицидиловым эфиром - в качестве эпоксидных каучуков (дайнаджен, парел):



Эти каучуки применяют главным образом в производстве деталей для автомобилей (шланги, прокладки и др.), в перспективе их можно будет использовать для изготовления озоностойких покрытий, антивибраторов, амортизаторов.

Пропиленоксид находит также применение во многих областях народного хозяйства: для получения полипропиленгликолей, пропиленгликоля-1,2 и его производных, используемых в производстве ненасыщенных полиэфиров, изопропаноламинов, исходных продуктов для получения ПАВ и главным образом гибких пенополиуретанов. В некоторых случаях пропиленоксид вытеснил этиленоксид, так как его применение в качестве сырья оказалось намного эффективнее с точки зрения охраны окружающей среды (например, в производстве эфиргликолей). Основные способы получения пропиленоксида представлены на схеме 9.1.

В отличие от способа получения этиленоксида окислением этилена, характеризующегося высоким выходом основного продукта и низким образованием CO_2 и различных примесей, для большинства способов получения пропиленоксида характерно образование значительных количеств побочных продуктов, которые в мольном соотношении превосходят выход основного продукта.

Схема 9.1



9.3.1. Получение пропиленоксида прямым окислением кислородом

При прямом окислении пропилена, как каталитическом, так и некаталитическом, выход пропиленоксида не превышает 25% (при окислении этилена выход оксида составляет 40%).

Окисление пропана

Пропиленоксид в США и Японии производится как побочный продукт при окислении пропана при 673 К и давлении 2,0 МПа до метанола, формальдегида, ацетальдегида и уксусной кислоты. Кроме пропиленоксида образуются акролеин, ацетальдегид, формальдегид и диоксид углерода.

Примерно четвертая часть от вводимого сырья окисляется в ходе процесса до CO_2 , другая четверть превращается в оксид пропилена, а оставшееся сырье – в ацетальдегид и формальдегид. Стадия выделения и очистки пропилена является наиболее дорогостоящей. На 1 т пропиленоксида образуется ~12 т сточных вод, загрязненных большими количествами токсичных веществ.

Ниже приведены параметры процесса получения пропиленоксида окислением пропана:

Компоненты	Расход пропана, кг/кг пропиленоксида	Селективность, кг/кг пропана
Пропан	3,11	-
Кислород	4,17	-
Технологическая вода	10,20	-
Оксид кальция	-	-
Охлаждающая вода	0,3	-
Ацетальдегид	-	0,77
Формальдегид	-	0,66
CO_2/CO	-	2,43
Другие вещества	-	0,10
Сточные воды	-	12,00

Этот метод, однако, не получил большого распространения.

Некаталитическое жидкофазное окисление пропилена

Окисление пропилена проводят молекулярным кислородом в жидкой фазе при температуре ~ 433 К и давлении 5,0-6,0 МПа. По технологии, разработанной фирмой "Монсанто", в качестве растворителя используют диацетат пропиленгликоля, фирма "Петрокарбон Девелопмент" (США) применяет смесь изопропанола с уксусной кислотой. Выход пропиленоксида по технологии фирмы "Монсанто" достигает 40%. В получаемой смеси продуктов содержание уксусной кислоты равно ~11%, а 30-40% составляют другие продукты.

Хотя по сравнению с парофазными методами в данном методе выход продукта более высокий, однако из-за образования большого количества побочных продуктов, сложности их разделения, очистки, а также проблем, возникающих вследствие коррозии оборудования из-за присутствия уксусной и муравьиной кислот, он не нашел применения в промышленности.

Каталитическое жидкофазное окисление пропилена

В качестве катализаторов окисления применяют используют неорганические и органические соединения кобальта, марганца, хрома, рения, меди, арсениды, соединения фосфора, хлоруксусной кислоты, эфиры борной кислоты. Избирательность по пропиленоксиду составляет 50-70%. Выход, равный 87%, наблюдался при использовании в качестве катализатора суспензии серебра в среде эфиров фталевой кислоты при 433 К. В промышленности этот способ не нашел применения.

Жидкофазное окисление пропилена пероксисоединениями

Более перспективными являются процессы, в которых окисляющий агент (пероксид, надкислоты, гидропероксиды) образуется не *in situ* из кислорода и пропилена, а вводится в реактор.

Окисление пропилена пероксидом водорода. Реакция окисления пропилена пероксидом водорода осуществляется только в присутствии органических кислот (уксусной или муравьиной), катализаторов (осмия, рения, молибдена) или специальных органических растворителей при 288-353 К.

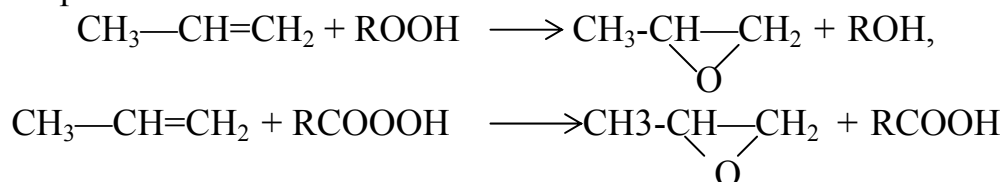
Теоретически при взаимодействии пропилена с H_2O_2 в присутствии карбоновых кислот должны образовываться пропиленоксид и вода. На практике в результате протекания побочных реакций выход гликолей и их эфиров превышает выход пропиленоксида. Промышленное применение данного способа определяется стоимостью H_2O_2 . Полузаводская установка по производству пропиленоксида с применением пероксида водорода создана в Бельгии фирмой "Пропилоскс СА".

Фирмы "Байер" и "Дегусса" (ФРГ) разработали непрерывный метод получения пропиленоксида с применением в качестве окислителя надпропионовой кислоты, образующейся при рециркуляции пропионовой кислоты и H_2O_2 в присутствии серной кислоты.

Окисление пропилена пероксидами. Различные пути прямого окисления пропилена до пропиленоксида в промышленном плане потерпели неудачу. Это связано с тем, что при прямом окислении пропилена именно метильная группа окисляется легче всего, что приводит к существенному снижению селективности и образованию большого количества трудно разделяемых кислородсодержащих продуктов. Проблема была решена при использовании вместо кислорода в качестве окислителя гидропероксидов ($ROOH$) или надкислот ($RCOOOH$).

Основная трудность в случае применения гидропероксидов или надкислот для фиксации кислорода заключается в том, что использование этих со-

единений в количествах, близких к стехиометрии, приводит к одновременному получению спирта или кислоты:



Существует много пероксидных соединений, которые могут выполнять функцию окислителя в процессах получения пропиленоксида, однако, из-за экономических соображений используют гидропероксиды *трет*-бутила и этилбензола, а также надуксусную и надпропионовую кислоты в качестве перекислот.

Окисление органическими надкислотами. Органические надкислоты - надмуравьиная, надуксусная, надмалеиновая, надфталевая и другие реагируют с пропиленом с образованием пропиленоксида и соответствующих карбоновых кислот. Скорость эпоксицирования во многом зависит от природы растворителя и снижается в ряду: уксусная кислота, тетрахлорид углерода, бензол, метилэтилкетон, метанол, ацетон, этилацетат. Предпочтительной является надуксусная кислота, которая получается в процессе окисления пропилена в этилацетате или уксусной кислоте. Фирма "Дайсел" (Япония) реализовала этот метод на установке мощностью ~ 120000 т/год.

На рис. 9.6 приведена схема установки синтеза пропиленоксида с использованием надуксусной кислоты.

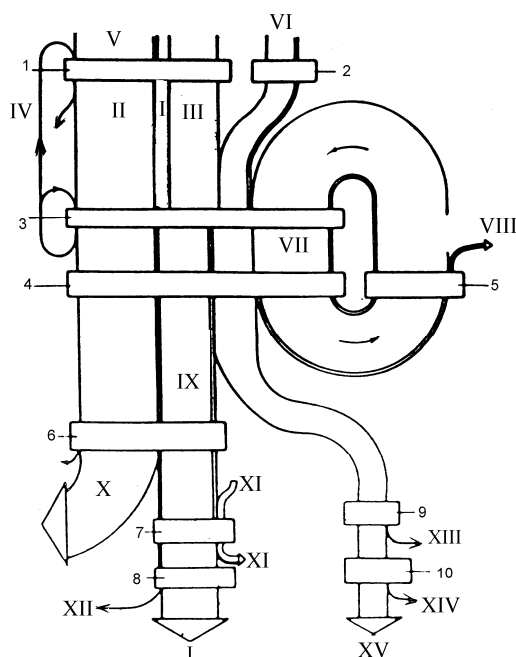


Рис. 9.6. Схема установки синтеза пропиленоксида с применением надуксусной кислоты (по данным компании "Дайсел")

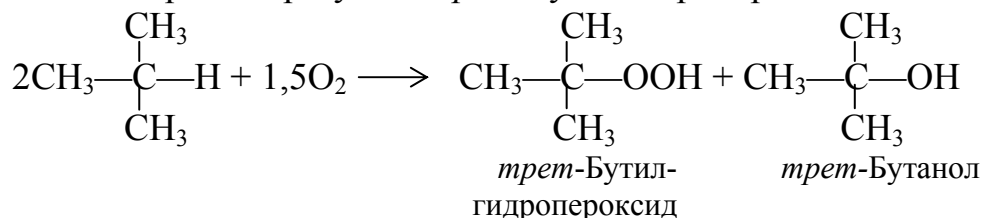
1 - абсорбер; 2 - концентратор; 3 - реакция; 4 - блок отделения пропиленоксида; 5 - блок перегонки под давлением; 6 - блок отделения приме-

сей из этилацетата; 7 – блок разложения надкислоты; 8 – блок отделения уксусной кислоты; 9 – блок очистки оксида пропилена; 10 – блок отгонки легких фракций.

Потоки: I – уксусная кислота; II – этилацетат; III – надуксусная кислота; IV – газообразные продукты (CO₂, CH₄, C₂H₄, O₂, C₃H₆); V – смесь продуктов; VI – пропилен+пропан; VII – пропилен; VIII – пропан; IX – уксусная кислота+надуксусная кислота; X – этилацетат; XI – азот; XII – эфиры гликоля; XIII – этилацетат и другие продукты; XIV – легкие фракции; XV – оксид пропилена

Окисление органическими гидропероксидами. Окисление пропилена органическими гидропероксидами нашло уже применение в промышленности и рассматривается как весьма перспективное.

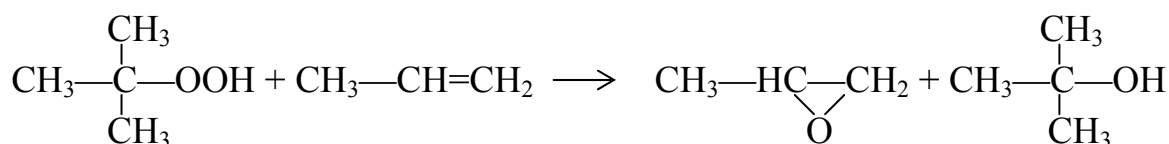
Для получения органических гидропероксидов можно использовать изобутан, при окислении которого образуется *трет*-бутилгидропероксид:



Окисление кислородом протекает в жидкой фазе в отсутствие катализатора при 383-403 К, давлении 3-3,5 МПа, продолжительности процесса ~ 7 ч при конверсии изобутана ~ 35%. Общий выход гидропероксида и спирта на прореагировавший изобутан равен ~ 95%.

Эпоксидирование пропилена

Эпоксидирование проводят в жидкой фазе с использованием в качестве катализатора раствора нафтената молибдена в смеси гидропероксида и пропилена:



Процесс протекает при 353-383 К, 3-4 МПа при мольном соотношении гидропероксид:спирт:пропилен, равном 1:1:3. Общее время пребывания реагентов в реакторах составляет 2,5 ч. Степень конверсии гидропероксида достигает 90-95%, пропилена – 15%. Селективность образования пропиленоксида и спирта по гидропероксиду составляет соответственно 85% и 95%.

Теоретически на каждый моль пропиленоксида должно образоваться два моля *трет*-бутанола, т.е. 2,51 т *трет*-бутанола на 1 т пропиленоксида. Практически же образуется ~ 3 т *трет*-бутанола на 1 т пропиленоксида, что несколько ухудшает технико-экономические показатели процесса.

Процесс осуществляют в жидкой фазе в присутствии в качестве катализатора M_2O_3 и нафтената калия для регулирования рН реакционной смеси.

В табл. 9.3 приведены носители кислорода (пероксидные соединения), способные вступать в реакцию с образованием конечных продуктов.

Таблица 9.3

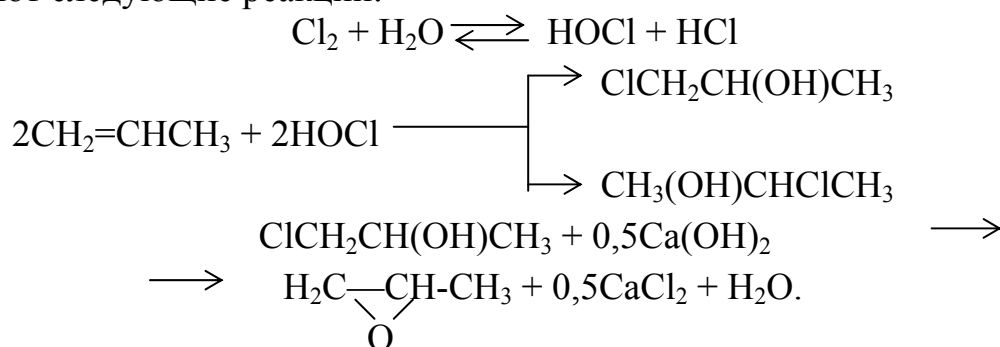
Реакционные системы, применяемые при синтезе пропиленоксида

Сырье	Пероксидное соединение	Побочный продукт	Конечный продукт(
Ацетальдегид	Надуксусная кислота	Уксусная кислота	-
Изопропиловый спирт	То же	Ацетон	Изопропиловый спирт
Изобутан	<i>трет</i> -Бутилгидропероксид	<i>трет</i> -Бутанол	Изобутан
Изопентан	<i>трет</i> -Пентилгидропероксид	<i>трет</i> -Пентанол	Стирол
Этилбензол	Этилбензилгидропероксид	Метилфенил-карбинол	Стирол
Кумол	Кумилгидропероксид	Диметилфенил-карбинол	Метилстирол
Циклогексан	Циклогексилпероксид	Циклогексанол	Циклогексанон

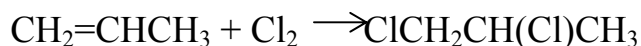
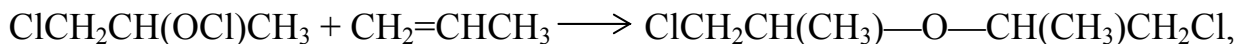
Метод получения пропиленоксида с применением гидропероксидов реализован в промышленном масштабе фирмой "Оксиран Корпорейшн" (Голландия) и имеет широкие перспективы.

9.3.2. Получение пропиленоксида окислением пропилена через пропиленхлоргидрин

Пропиленоксид может быть получен по такому же способу, что и этиленоксид, т.е. путем гидролиза хлоргидрина щелочами. В промышленности взаимодействие пропилена и электролизного хлора происходит в присутствии воды, при этом от образовавшихся пропиленхлоргидринов под действием избытка $Ca(OH)_2$ отщепляется HCl с образованием пропиленоксида и $CaCl_2$. При этом протекают следующие реакции:



В результате взаимодействия хлора с пропиленом и хлоргидрином в качестве побочных продуктов образуются дихлорпропан и дихлордиизопропиловый эфир:



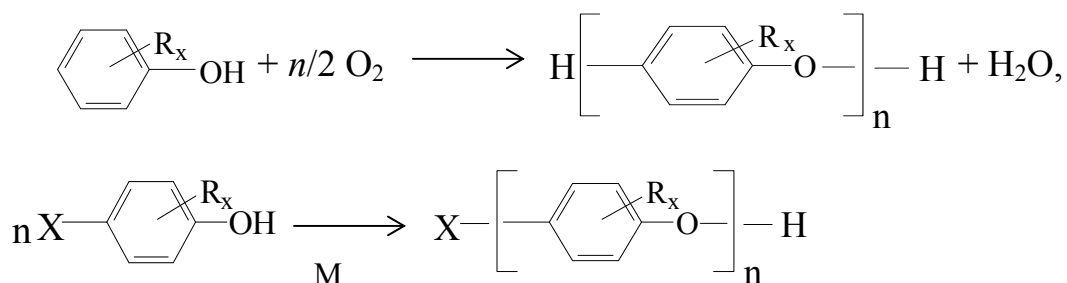
Как и в случае этиленхлоргидрина, для подавления побочных реакций желательно вести процесс при температуре ниже 323-333 К. Омыление пропиленхлоргидрина в пропиленоксид происходит в основном аналогично образованию этиленоксида. Скорость образования пропиленоксида значительно ниже (примерно в 10 раз), чем при производстве этиленоксида.

9.4. ФЕНИЛЕНОКСИД

Фениленоксид является гипотетическим мономером для получения полифениленоксидов - твердых термопластичных бесцветных полимеров преимущественно линейного строения общей формулы $(\text{—OC}_6\text{H}_{4-x}\text{R}_x\text{—})_n$, где $\text{R} = \text{Alk}, \text{Hal}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{All}$ ($x=0\div 2$).

В промышленности выпускают поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксид (арилокс), который сочетает высокую прочность поликарбонатов и хорошие диэлектрические свойства фторопластов. Его применяют в качестве конструкционного и электроизоляционного материала в автомобилестроении, электронике, электро- и радиотехнике, для изготовления высокочастотной изоляции радарных установок, типографских матриц, печатных схем, деталей протезов.

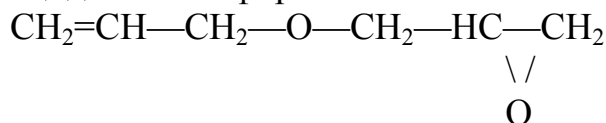
Полифениленоксид получают окислительной дегидрополиконденсацией замещенных (преимущественно в положениях 2 и 6) фенолов и *n*-галогенфенолов:



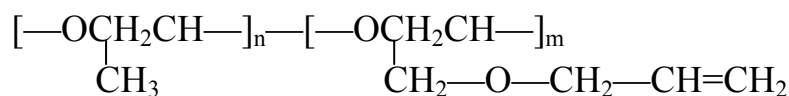
где М - щелочной металл, X – Hal.

9.5. АЛЛИЛГЛИЦИДИЛОВЫЙ ЭФИР

Аллилглицидиловый эфир



применяется для получения пропиленоксидного каучука – сополимера пропиленоксида с аллилглицидиловым эфиром:



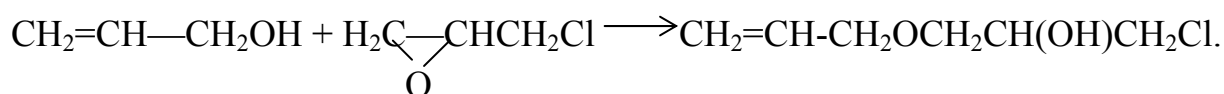
Содержание аллилглицидилового эфира составляет ~ 2% (мол.). Каучук может эксплуатироваться в широком интервале температур от 213 до 423 К, обладает высокой термо- и озоностойкостью, низкой степенью набухания в минеральных маслах. Пропиленоксидный каучук применяют в производстве деталей для автомобилей (шланги, прокладки и др.). Он может также использоваться в производстве шин, озоностойких покрытий, амортизаторов.

Аллилглицидиловый эфир - бесцветная жидкость, т. кип. 426,9 К, ограниченно смешивается с водой, хорошо растворяется в спирте, эфире.

В промышленности аллилглицидиловый эфир получают конденсацией аллилового спирта с эпихлоргидрином в присутствии кислых катализаторов.

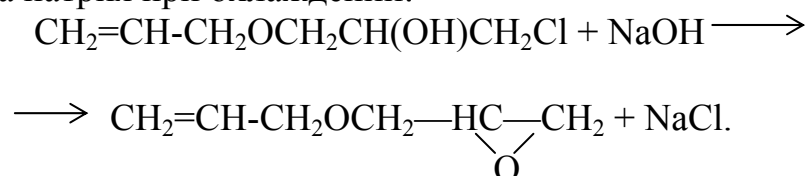
Технология получения аллилглицидилового эфира из аллилового спирта и эпихлоргидрина, разработанная специалистами Всесоюзного научно-исследовательского института органических соединений (ВНИИОС, г.Москва), включает две стадии.

На первой стадии происходит катализируемое кислотами присоединение аллилового спирта к эпихлоргидрину с раскрытием оксиранового кольца и образованием гидроксиэфира:



В качестве катализатора применяют серную кислоту в концентрации 1,2% от массы реакционной смеси. Реакцию проводят при 373 К. Аллиловый спирт берут с избытком (5:1). Полное превращение эпихлоргидрина происходит за 1,5-2,5 часа.

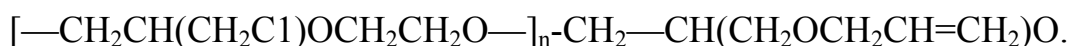
На второй стадии полученную реакционную массу нейтрализуют раствором гидроксида натрия при охлаждении:



Затем отделяют хлористый натрий и при пониженном давлении отгоняют непрореагировавший аллиловый спирт.

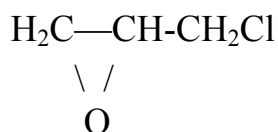
9.6. ЭПИХЛОРГИДРИН

В промышленности выпускают эпихлоргидриновые каучуки двух типов: гомополимер эпихлоргидрина $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{O}-]_n$, сополимер эпихлоргидрина с этиленоксидом $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-]_n$ и терполимер эпихлоргидрина, этиленоксида и аллилглицидилового эфира

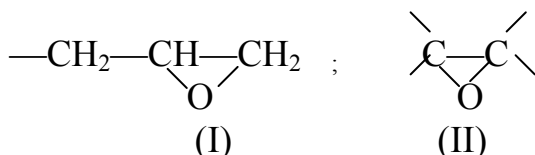


Эпихлоргидриновые каучуки применяют для производства маслостойких деталей (шланги, прокладки, рукава и др.), используемых в нефтяной промышленности, авто- и авиастроении. Гомополимер применяют также как огнестойкий материал.

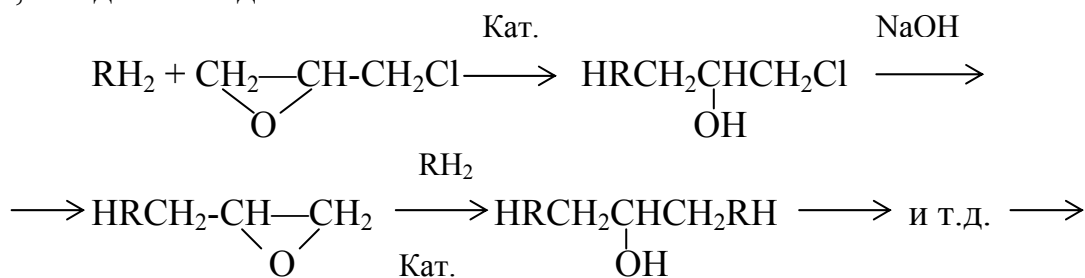
Эпихлоргидрин (1-хлор-2,3-эпоксипропан; хлорметилоксиран) – бесцветная жидкость с резким неприятным запахом; т. пл. 216 К, т. кип. 389,11 К.

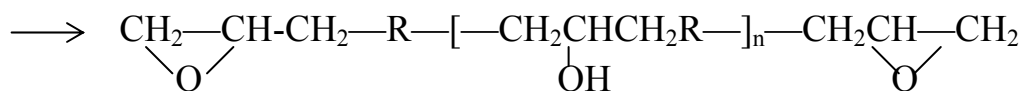


Помимо производства эпихлоргидриновых каучуков эпихлоргидрин используют также для получения эпоксидных олигомеров, содержащих глицидиловые (I), либо эпоксидные (II) группы

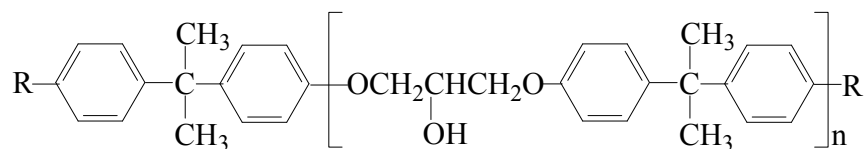


Эпоксидные олигомеры, содержащие в молекуле глицидиловые группы, синтезируют из эпихлоргидрина или глицидола и соединений с активным атомом водорода - спиртами, фенолами, тиофенолами, карбоновыми кислотами, аминами, амидами и т.д.





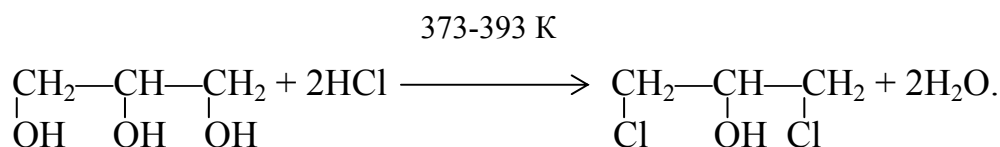
Наиболее широкое распространение получили эпоксидные олигомеры на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана (бисфенол А), синтезируемого из ацетона, фенола и эпихлоргидрина:



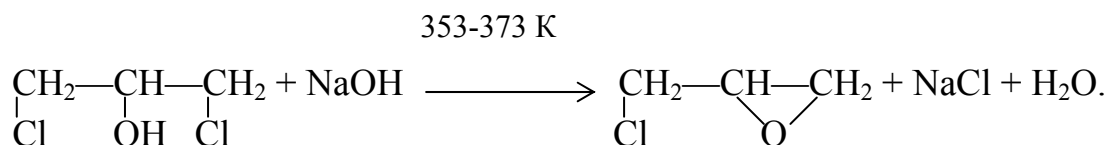
При реакции эпихлоргидрина с фенолами или спиртами получают простые глицидные эфиры.

9.6.1. Получение эпихлоргидрина из глицерина

Эпихлоргидрин впервые был синтезирован в 1854 г. путем взаимодействия глицерина с хлоридом водорода:



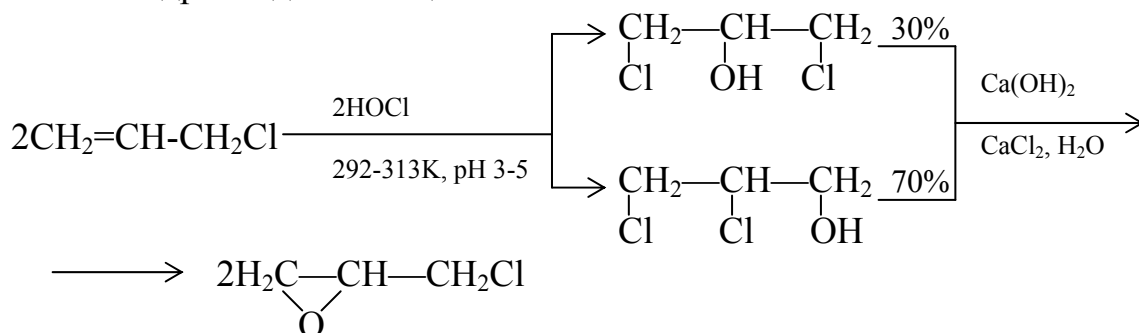
Для дегидрохлорирования дихлоргидринов глицерина 4-5%-ный водный раствор исходных веществ с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или NaOH нагревают до 373 К:



Образующийся эпихлоргидрин быстро выводят из зоны реакции для предотвращения протекания дальнейших превращений. После конденсации и отделения от водного слоя перегоняют. Чистый продукт содержит более 99,5% эпихлоргидрина.

9.6.2. Получение эпихлоргидрина из аллилхлорида

Эпихлоргидрин получают также из аллилхлорида путем присоединения хлорноватистой кислоты через дихлоргидрин и дальнейшего отщепления соляной кислоты гидроксидом кальция:



Принципиальная технологическая схема получения эпихлоргидрина из аллилхлорида представлена на рис. 9.7.

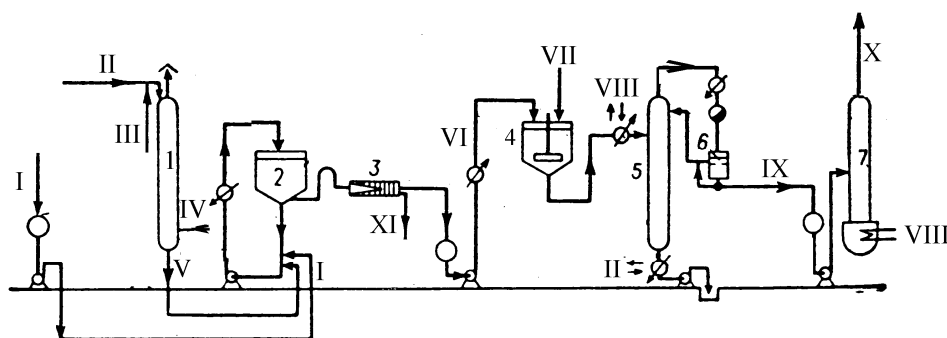


Рис. 9.7. Принципиальная технологическая схема получения эпихлоргидрина из аллилхлорида

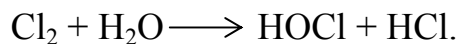
1 – башня; 2 – реактор; 3 – разделительное устройство; 4 – смеситель; 5, 7 – реакционные колонны; 6 – сепаратор.

Потоки: I – аллилхлорид; II – вода; III – NaOH; IV – хлор; V – хлорноватистая кислота; VI – дихлоргидрин; VII – Ca(OH)₂; VIII – пар; IX – сырой эпихлоргидрин; X – эпихлоргидрин; XI – смесь трихлорпропана и тетрахлордиизопрпилового эфира

Аллилхлорид вводят в реактор 2 вместе с хлорноватистой кислотой. Поскольку аллилхлорид плохо растворяется в воде [при комнатной температуре в водной фазе растворяется лишь 0,36% (мас.) аллилхлорида], необходимо принимать особые меры, чтобы препятствовать прямому контакту хлора и аллилхлорида. В противном случае в результате присоединения хлора образуется слишком большое количество трихлорпропана.

Во избежание непосредственного соприкосновения хлора с аллилхлоридом хлорноватистую кислоту получают в отдельной башне 1 с кислотоупорной

облицовкой путем непрерывного введения 1-2%-ного раствора едкого натра и хлора при большом разбавлении и низкой температуре. Это делается для того, чтобы введенный хлор по возможности без остатка перешел в хлорноватистую кислоту:



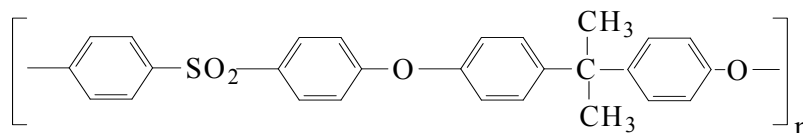
Образовавшаяся кислота выходит из нижней части башни, затем при тщательном перемешивании реагирует с аллилхлоридом, давая дихлоргидрин. Далее реакционная смесь пропускается через разделительное устройство 3, в котором разделяются трихлорпропан и тетрахлордиизопропиловый эфир. В смесителе 4 дихлоргидрин смешивается с 15%-м $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и поступает в реакционную колонну 5, в которой происходит образование эпихлоргидрина, а азеотропная смесь с водой отгоняется. Водный слой отделяется в сепараторе 6 и возвращается в реакционную колонну, а сырой эпихлоргидрин отделяется в колонне 7. Выход эпихлоргидрина превышает 90%.

9.7. СУЛЬФОНЫ

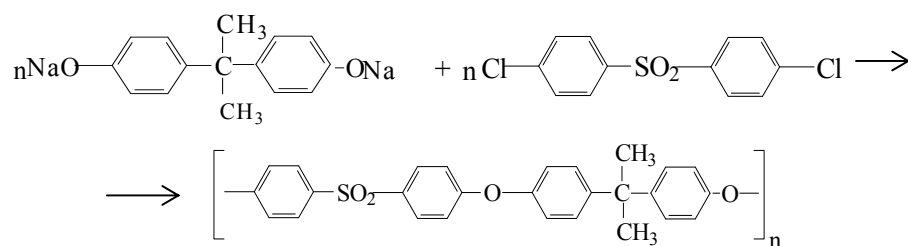
Сульфоны являются мономерами в производстве полисульфонов. Впервые полисульфон был получен в США в 1965 г.

Полисульфоны - гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи повторяющиеся группы $-\text{SO}_2-$. Практическое значение имеют три ароматических полисульфона, формулы которых приведены ниже.

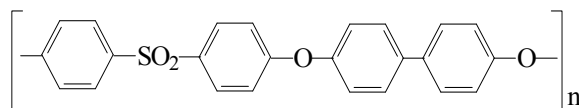
Полисульфон (юдель, ультразон S)



синтезируют поликонденсацией щелочных солей бисфенола А с 4,4'-дигалогендифенилсульфоном:

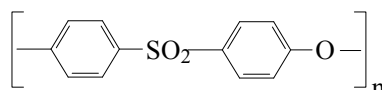


Полиэфирсульфон (виктрекс, ультразон Е)



получают поликонденсацией дикалиевой соли дигидроксидифенилсульфона с 4,4'-дихлордифенилсульфоном.

Полифениленсульфон (радель)



синтезируют поликонденсацией дикалиевой соли 4,4'-дигидроксидифенила с 4,4'-дихлордифенилсульфоном.

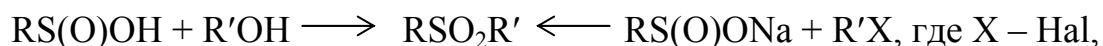
Полисульфоны обладают стойкостью к радиоактивному излучению и химической стойкостью. Они устойчивы в растворах щелочей, слабых растворах минеральных кислот, в алифатических углеводородах, моторных и дизельных топливах, нефтяных маслах. Полисульфоны негорючи и имеют температуру начала термического разложения выше 673 К, т.е. на 40-60° выше температуры переработки. Их применяют как конструкционные материалы для изготовления изделий, работающих длительное время в экстремальных условиях - при температурах в интервале от 373 до 473 К под нагрузкой в агрессивных средах, а также в производстве электроизоляционных пленок.

Сульфоны – соединения общей формулы $RR'SO_2$, где R и R' = Alk, Alkenyl, Alkynyl, Ar. Это бесцветные, большей частью кристаллические вещества, хорошо растворимые во многих органических растворителях.

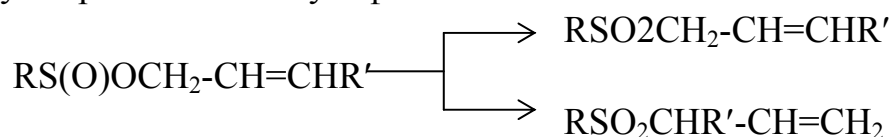
Сульфоны получают окислением сульфидов или сульфооксидов. В качестве окислителей используют H_2O_2 , $KMnO_4$, $Na_2Cr_2O_7$ и др.:



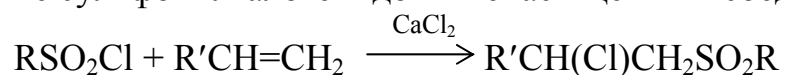
Сульфоны могут быть получены также алкилированием сульфоновых кислот или сульфинатов:



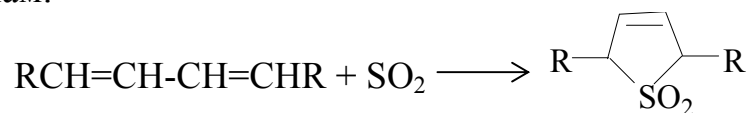
или перегруппировкой аллилсульфинатов:



Другим способом получения сульфонов является свободнорадикальное присоединение сульфонилгалогенидов к ненасыщенным соединениям:

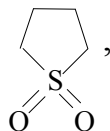


или SO_2 к диенам:



Для получения дисульфонов используют те же методы, что и для синтеза сульфонов.

Свойствами сульфонов обладает также сульфолан



который используется как растворитель полиакриланитрила, полистирола, поливинилхлорида.

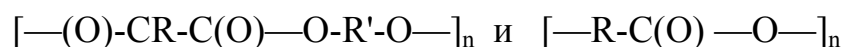
ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

**МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ,
ПОЛУЧАЕМЫХ
ПО РЕАКЦИЯМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

Глава 10

МОНОМЕРЫ ДЛЯ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Сложные полиэфиры – гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи регулярно повторяющиеся группировки —C(O)—O—:



где R и R' –двухвалентные органические радикалы.

Сложные полиэфиры обычно получают поликонденсацией двухосновных кислот с диолами. Наибольшее распространение из полиэфиров получили полиэтиленгликольтерефталаты, которые синтезируют поликонденсацией терефталевой кислоты или ее диметилового эфира с этиленгликолем. Кроме терефталевой кислоты в качестве насыщенных двухосновных кислот применяют фталевую кислоту в форме ангидрида, а также изофталевую, адипиновую, себациновую кислоты. В качестве ненасыщенных двухосновных кислот используют малеиновую кислоту в форме ангидрида и фумаровую. В качестве диолов обычно применяют этиленгликоль, затем бутандиол-1,4 и, наконец, 1,4-дигидроксиметилциклогексан (НОСН₂-С₆Н₁₀—СН₂ОН). Бутандиол-1,4 используют преимущественно в реакции конденсации с терефталевой кислотой для получения полибутиленгликольтерефталата.

Сложные полиэфиры применяют для изготовления волокон, пленок, лаков, эмалей и покрытий. Основное промышленное значение имеет полиэтилентерефталат, из которого вырабатывают полиэтилентерефталатные волокна: лавсан, терилен, дакрон и другие, а также прочные и прозрачные пленки для кинофотопромышленности и упаковочных материалов.

Полиэтилентерефталатное волокно имеет влагопоглощение при 293 К и 65%-ной влажности воздуха 0,3-0,4%, сохранение прочности в мокром состоя-

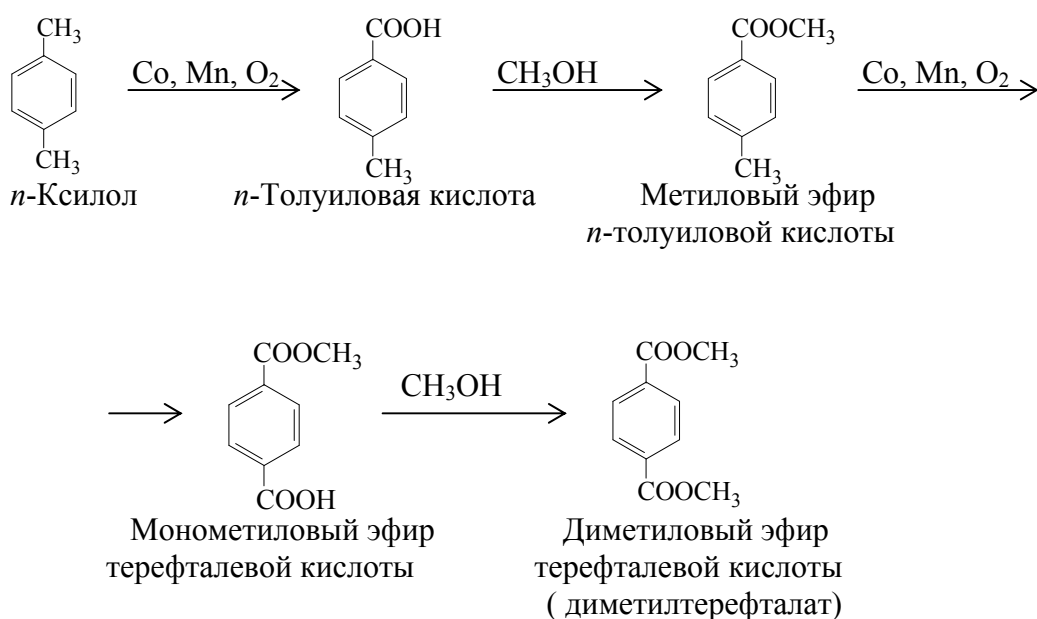
нии 100%, в петле 80-90%, модуль сдвига при кручении 80-150 МПа, усадка в кипящей воде не подвергнутого термообработке 5-10%. Т. пл. волокна составляет 533 К, интервал рабочих температур - от 213 до 443 К.

Волокнообразующие полимеры, обладающие высокой кристаллическостью и термостойкостью, получают на основе нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты (2,6-НДК). Введение этой кислоты в состав полиэтилентерефталата увеличивает прочность, растяжимость, окрашиваемость полимера, повышает температуру плавления и стеклования. Это волокно может быть использовано для изготовления шинного корда, тканей бытового назначения и т.д.

Нафталин-2,6-дикарбоновая кислота в составе смешанных полиэфиров ациклических дикарбоновых кислот, этиленгликоля и гексаметиленгликоля образует прочное волокно. Полиэтилен-2,6-нафталиндикарбоксилат в пять раз устойчивее лавсана к ионизирующим излучениям. На основе 2,6-НДК получают пленки и волокна с низким коэффициентом трения, а также термопластичные полимеры, используемые для изготовления жаростойких клеев, термостойких герметизирующих пленок, формованных изделий и покрытий.

10.1. ТЕРЕФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА И ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛАТ

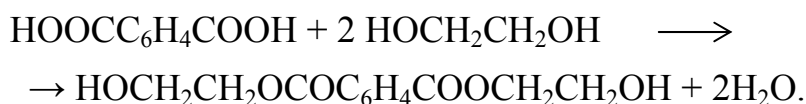
В настоящее время терефталевую кислоту (ТФК) или ее диметиловый эфир получают окислением *n*-ксилола:



Количество получаемой кислоты можно увеличить, если включить в технологическую схему стадию термического превращения щелочных солей бензолкарбоновых кислот. В этом случае в качестве сырья можно использовать толуол, индивидуальные *o*- и *m*-ксилолы или смесь ксилолов без их предварительного разделения (рис. 10.1).

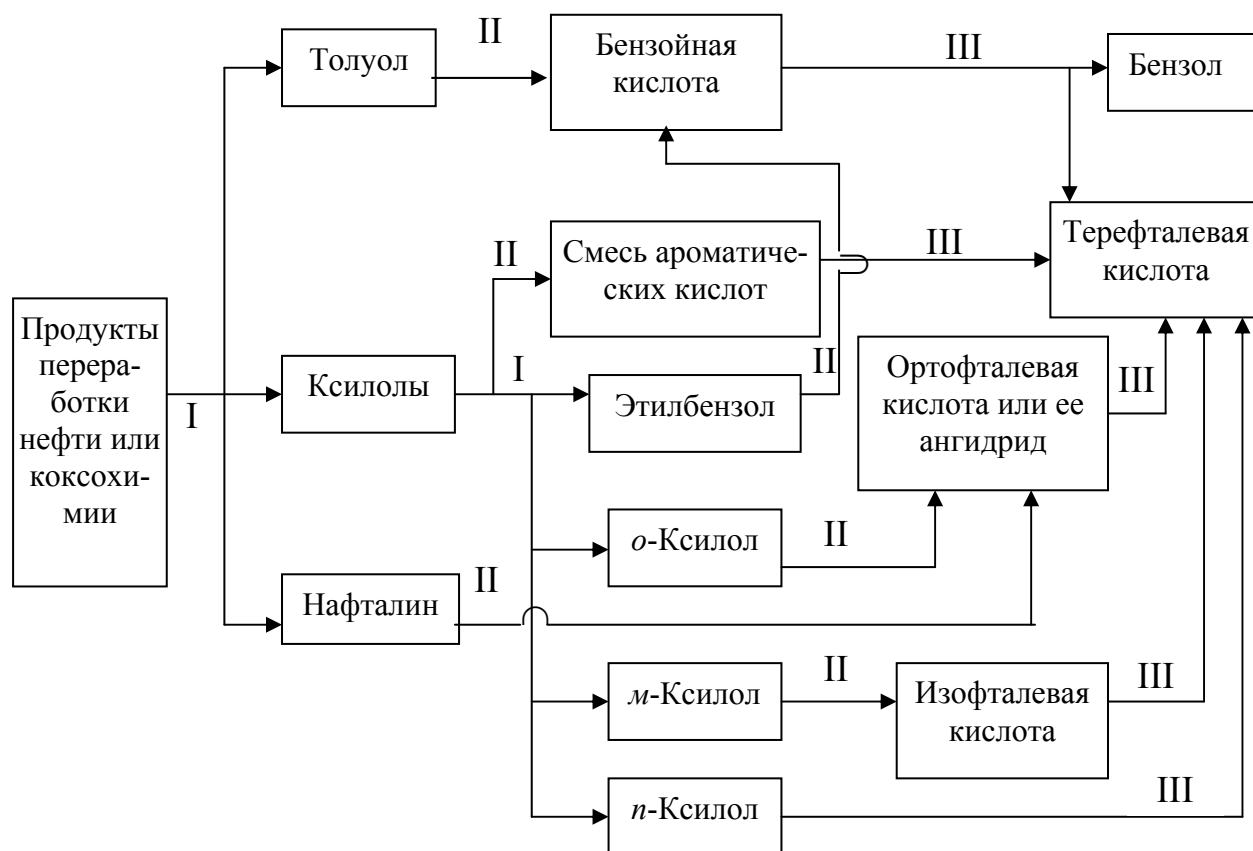
Получение терефталевой кислоты со степенью чистоты, необходимой для поликонденсации, представляет собой трудную задачу. Вот почему обычно для этой цели используют диметилтерефталат (ДМТ) требуемой чистоты, который получается значительно легче, хотя при его использовании приходится в процессе поликонденсации удалять метанол. Поэтому в последнее время предложены другие варианты очистки ТФК.

Одним из таких вариантов является получение "преполимера"- бис-гидроксиэтилтерефталата - взаимодействием двух молекул гликоля и одной молекулы терефталевой кислоты:



Благодаря хорошей растворимости преполимера в воде и органических растворителях очистка его не представляет большой сложности.

Схема 10.1



П Р И М Е Ч А Н И Е. I - разделение углеводородов; II - окисление; III - термокatalитическое превращение с последующим разделением продуктов реакции.

До 1963 г. всю получаемую окислением ТФК путем этерификации в ДМТ, который затем очищали обычными методами – кристаллизацией и перегонкой.

По другому методу получения ДМТ (фирма "Виттен") процесс проводили последовательно в две стадии:

- окисление смеси *n*-ксилола и метилового эфира *n*-толуиловой кислоты до *n*-толуиловой кислоты и монометилтерефталата;

-этерификация этой смеси с получением метилового эфира *n*-толуиловой кислоты и ДМТ (после выделения ДМТ метиловый эфир *n*-толуиловой кислоты возвращают на стадию окисления).

В Японии фирма "Тейчжин" освоила в промышленном масштабе процесс, основанной на изомеризации дикалийтерефталата (метод "Хенкель-I").

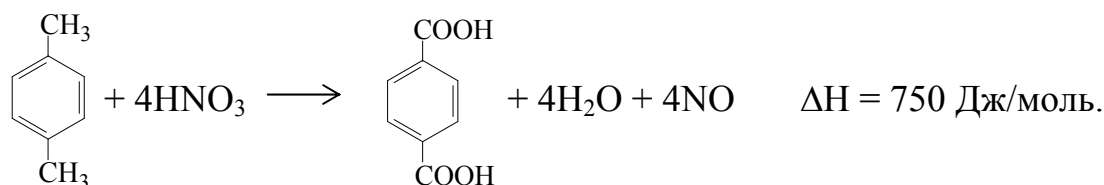
Позднее фирма "Мицубиси Кемикал" разработала собственный процесс, основанный на диспропорционировании бензоата калия (метод "Хенкель-II"). Образующийся в обоих процессах дикалийтерефталат подвергался очистке значительно легче, чем ТФК. ТФК выделяли, нейтрализуя дикалиевую соль ТФК серной кислотой.

В последнее время в качестве мономера применяют бис- β -гидроксиэтилтерефталат (БГЭТ), получаемый взаимодействием этиленоксида с сырой ТФК. БГЭТ легко очищается и полимеризуется. Недостатками этого способа являются взрывоопасность этиленоксида и образование в качестве побочного продукта этиленгликоля. Впервые промышленное производство полиэфиров на основе БГЭТ осуществила фирма "Тойобо" (Япония), используя в качестве исходного сырья не сырую, а чистую ТФК. Однако небольшая стабильность и высокая гигроскопичность БГЭТ вызывали затруднения при транспортировке его на большие расстояния, что помешало широкому распространению этого способа.

В 70-х годах японские фирмы "Марузен", "Торэй Лтд" и "Мицубиси" разработали и внедрили в промышленность одностадийные методы получения волокнообразующей ТФК. Такую кислоту без дополнительной очистки используют в производстве полиэфирных волокон, которые по качеству не уступают волокнам на основе очищенной ТФК и ДМТ. Доля ТФК, получаемая с применением методов очистки одностадийным способом, в суммарном объеме производства ТФК и ДМТ составляет более половины.

10.1.1. Процесс фирмы "Дюпон"

Впервые ТФК в промышленности получили по этому методу. Окисление *n*-ксилола проводили в жидкой фазе при 438 К и давлении 1,0 МПа:



Полученная кислота не растворялась в реакционной смеси и ее отделяли осаждением. После сушки ТФК этерифицировали метанолом в присутствии в качестве катализатора серной кислоты при 423 К. Выход целевого продукта составлял 90%.

Основным недостатком процесса являлось образование нитросоединений, что затрудняло очистку продукта и значительно ухудшало экономику процесса.

В настоящее время метод окисления *n*-ксилола азотной кислотой потерял свое значение.

10.1.2. Процесс фирмы "Витген"

Процесс включает несколько стадий.

Сначала окисляют *n*-ксилол кислородом воздуха до *n*-толуиловой кислоты:



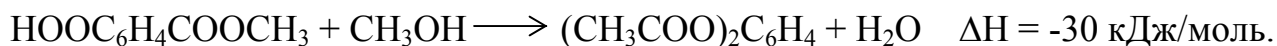
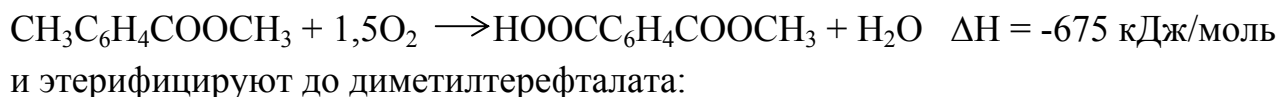
Окисление проводят в каскаде реакторов в присутствии в качестве катализатора нафтената кобальта при 413-443 К и 0,4-0,7 МПа.

Полученную *n*-толуиловую кислоту этерифицируют метанолом до *n*-метилтолуилата:



Этерификацию проводят при 473-523 К в присутствии в качестве катализатора толуолсульфоокислоты.

Далее *n*-метилтолуилат окисляют до метилтерефталата:



Одна метильная группа *n*-ксилола окисляется с высокой скоростью, образуя *n*-толуиловую кислоту, другая группа окисляется значительно медленнее. Фактически процесс осуществляют в две стадии: окисление и этерификация.

Реакторы окисления расположены каскадом. В них подают катализатор – нафтенат кобальта, свежий и рециркулирующий *n*-ксилол и метил-*n*-толуилат. Воздух вводится в нижнюю часть реакторов. Реакцию проводят при 413-443 К и 0,4-0,7 МПа.

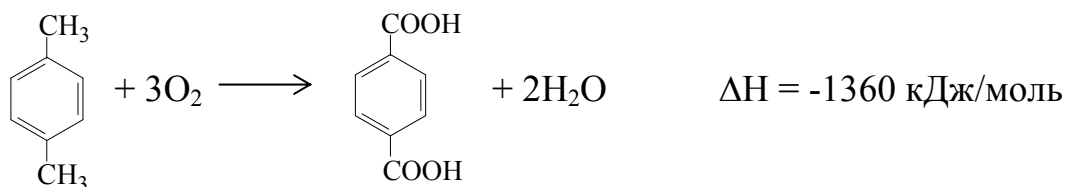
Реакторы этерификации также расположены каскадом. В них из толуиловой кислоты и метилтерефталата образуются соответствующие эфиры. Процесс этерификации протекает при 473-523 К. Реакционный поток направляют на дистилляцию, в первой колонне сверху отделяют смесь метанол-вода, а кубовый остаток подают в колонну выделения эфира, работающую под вакуумом. Метилтолуилат и непревращенный *n*-ксилол направляются в реактор окисления. Далее кубовый остаток, содержащий терефталат, разгоняют под вакуумом для удаления тяжелых фракций, затем он поступает на кристаллизацию под вакуумом 40-50 КПа. На заключительной стадии диметилтерефталат центрифугируют и перегоняют под вакуумом.

Выход целевого продукта на исходный *n*-ксилол составляет ~ 87%.

10.1.3. Процесс фирмы "Амоко"

Процесс получения ТФК для выработки волокна окислением *n*-ксилола был предложен "Мид Сенчури Корпорейшн" еще в 1958 г. в США. В настоящее время эта технология синтеза ТФК получила наибольшее распространение.

Процесс фирмы "Амоко" заключается в окислении *n*-ксилола в растворе уксусной кислоты воздухом при 448-503 К и 1,5-3,0 МПа в присутствии катализатора (ацетаты кобальта и марганца) и промотора (соединения, содержащие бром, преимущественно бромид натрия):

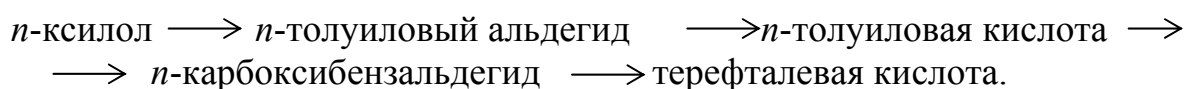


В этом случае растворители не являются инертной средой, а активно участвуют в процессе окисления. Проведение окисления *n*-ксилола в среде уксусной кислоты позволяет получить ТФК с большим выходом.

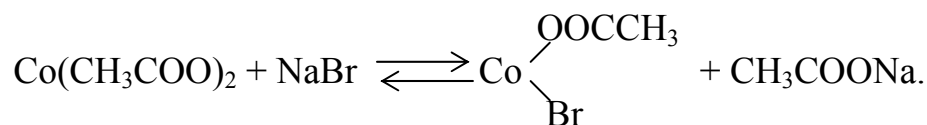
В ряду алифатических одноосновных кислот уксусная кислота является наиболее стабильной в условиях реакции окисления, так как не содержит вторичных и третичных С—Н-связей. Она оказывает двойное действие: сокращает индукционный период вследствие активации катализатора и увеличивает скорость образования и разложения гидропероксидов.

Механизм окисления *n*-ксилола

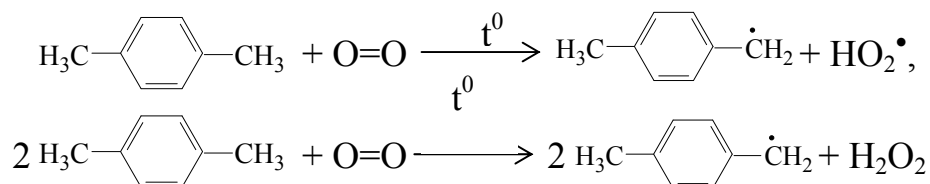
Процесс получения терефталевой кислоты описывается следующими реакциями:



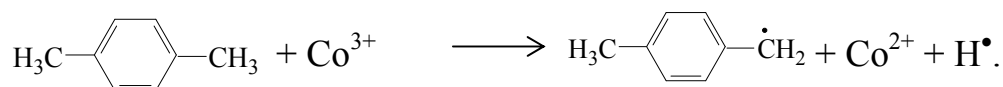
Окисление *n*-ксилола в среде уксусной кислоты, катализируемое солями кобальта и брома, является радикально-цепной реакцией с вырожденным разветвлением, в котором прослеживается ряд последовательных и параллельных превращений реагентов. В результате обменной реакции ацетата двухвалентного кобальта и бромида натрия образуется бромид ацетата кобальта:



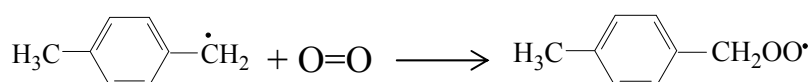
Зарождение цепи в отсутствие катализатора начинается со взаимодействия *n*-ксилола и молекулярного кислорода по би- или тримолекулярному механизму



или с катионом металла:

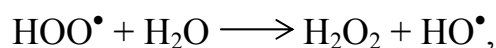


Радикал *n*-ксилола, присоединяя активированную молекулу кислорода, образует пероксидный радикал:

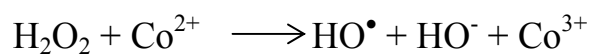


Вклад реакций некаталитического взаимодействия *n*-ксилола и молекулярного кислорода в процесс инициирования незначительный.

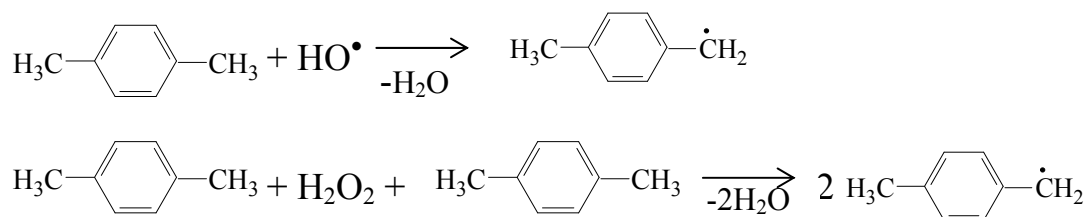
Радикал $\text{HO}_2\cdot$ в присутствии небольших количеств воды может образовывать пероксид водорода



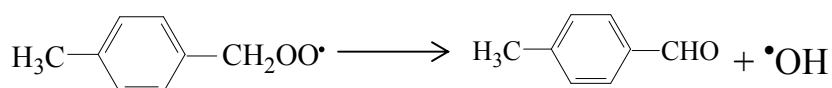
который в дальнейшем может подвергаться мономолекулярному распаду с образованием гидроксильных радикалов или в присутствии катализаторов разлагаться по схеме:



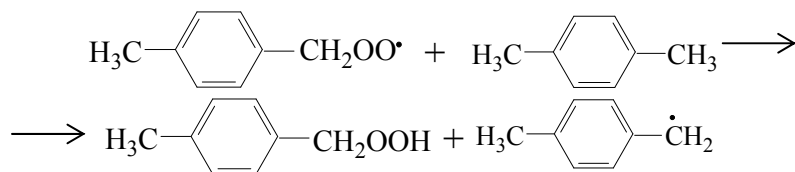
Взаимодействие присутствующих в реакционной среде гидроксильного радикала и пероксида водорода с углеводородом может способствовать зарождению новых цепей:



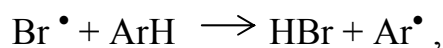
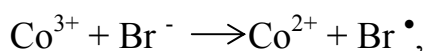
Пероксидный радикал неустойчив и может путем изомеризации превращаться в *m*-толуиловый альдегид и гидроксильный радикал



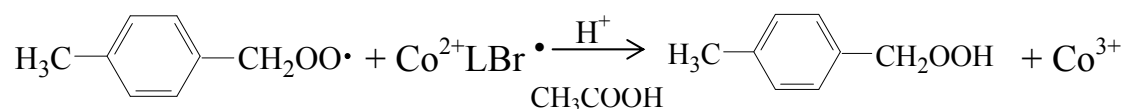
или при взаимодействии с углеводородом отрывать от него атом водорода и образовывать гидропероксид и свободный радикал:



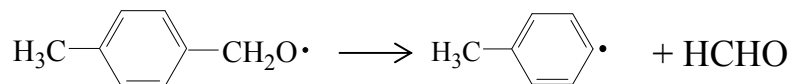
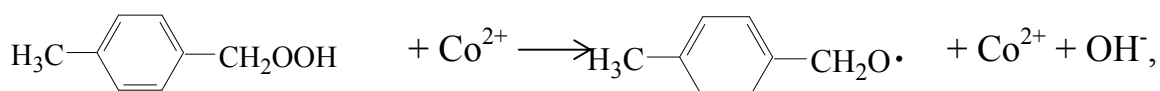
Решающую роль в реакциях продолжения цепей играют соли кобальта. Окисленный кобальт восстанавливается ионами брома с образованием радикалов брома, способных продолжить цепь:



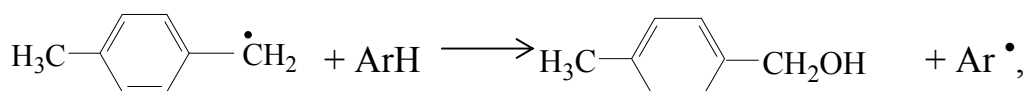
Образовавшийся по реакции



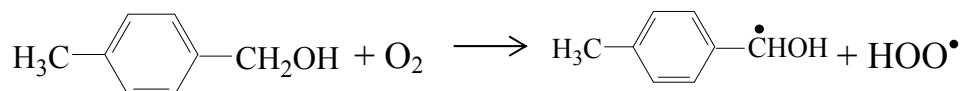
гидропероксид метилбензола при взаимодействии с восстановленным кобальтом последовательно распадается по схеме:



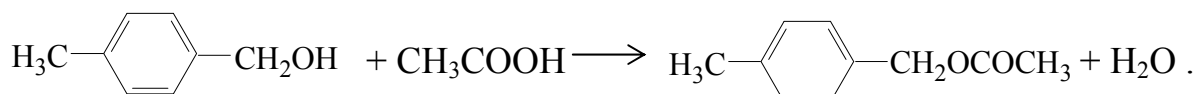
с образованием формальдегида и толильного радикала или радикал $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, присоединя атом водорода, образывает *n*-толуиловый спирт:



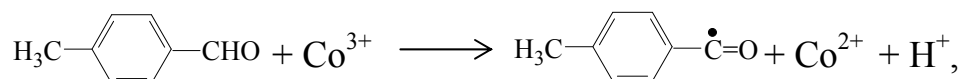
n-Толуиловый спирт подвергается дальнейшему окислению молекулярным кислородом



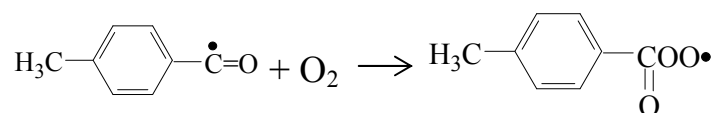
или же при взаимодействии с уксусной кислотой образует эфир:



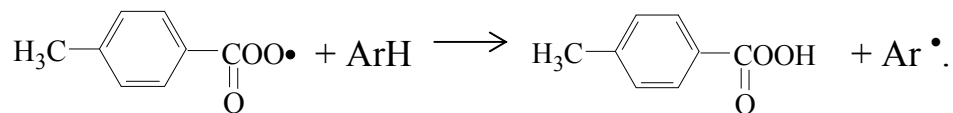
n-Толуиловый альдегид реагирует с катализатором в окисленной форме, восстанавливая его до двухвалентного состояния:



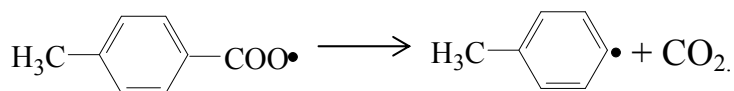
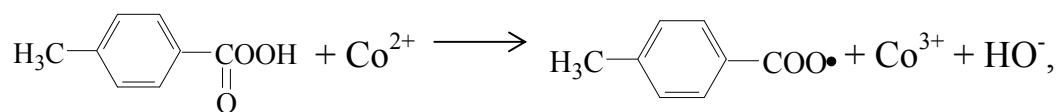
а радикал, получающийся при отрыве водорода от альдегидной группы *n*-толуилового альдегида, взаимодействия с кислородом, образует пероксидный толуильный радикал:



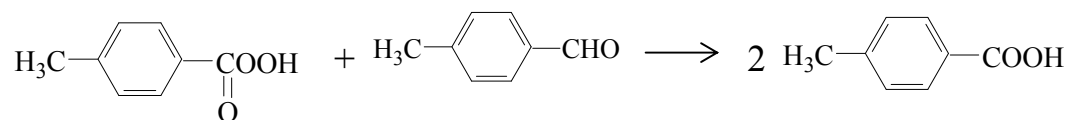
Пероксидный толуильный радикал, взаимодействуя с углеводородом, образует надтолуиловую кислоту и радикал:



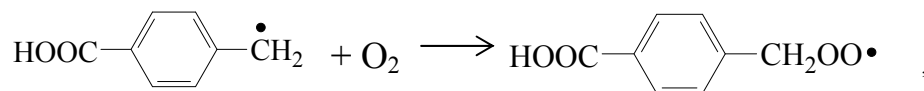
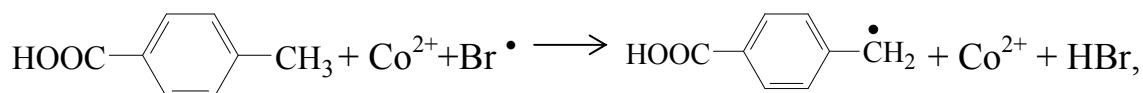
Надтолуиловая кислота неустойчива и может последовательно распадаться с участием катализатора:

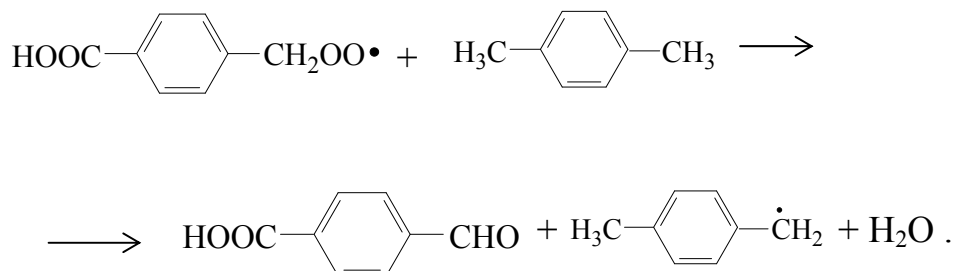
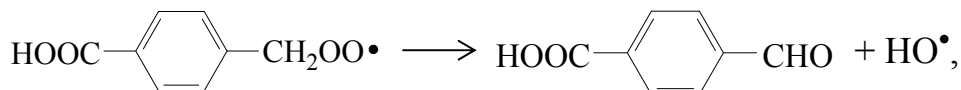


Две последние реакции нежелательны, так как углеводород в итоге при высоких температурах и завышенных концентрациях катализатора подвергается окислительной деструкции. При умеренных режимах ведения процесса, когда надкислота не распадается, превалирует ее реакция с толуиловым альдегидом, при этом образуется *n*-толуиловая кислота:

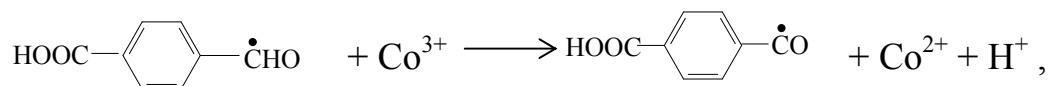
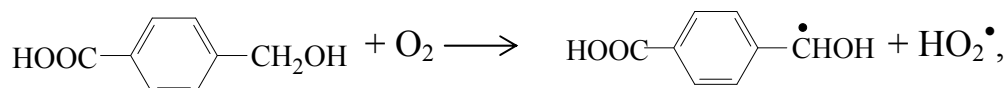
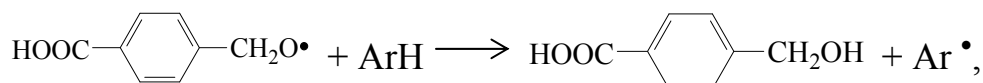
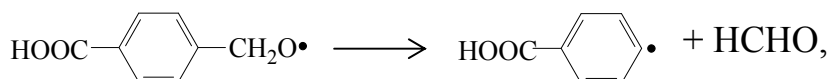
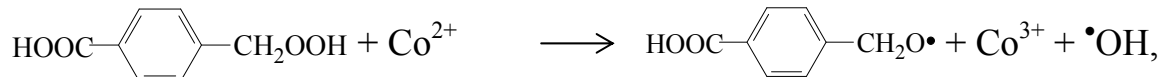
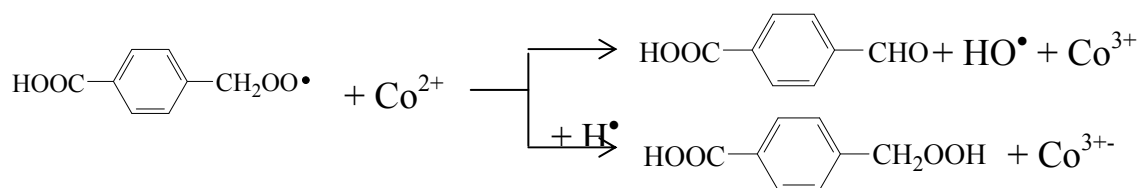


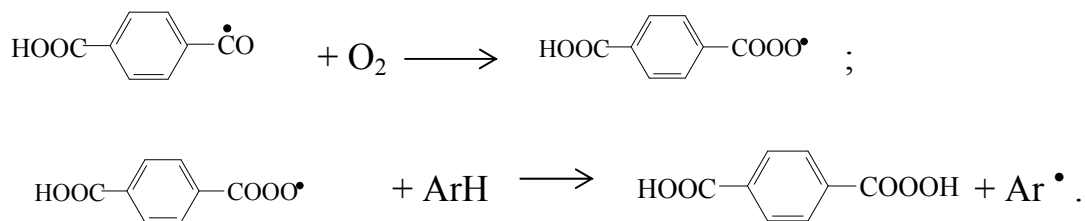
Окисление метильной группы *n*-толуиловой кислоты осуществляется в основном аналогично окислению метильной группы *n*-ксилола с участием монобромид двухвалентного кобальта:



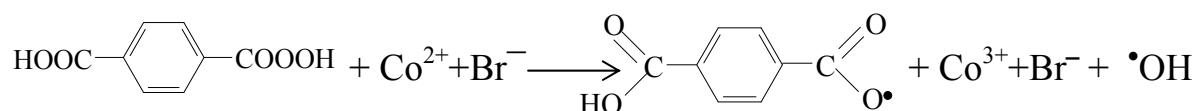


Две последние реакции в отсутствие катализатора и промотора не могут играть существенной роли. Вследствие электроноакцепторного воздействия карбоксильной группы на заместитель в *para*-положении его направленное превращение происходит с участием монобромиды кобальта:

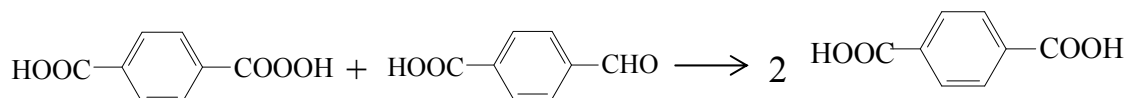




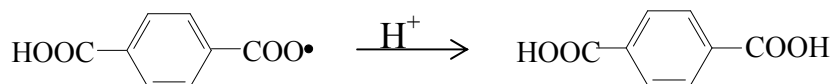
Моноадтерeftалевая кислота взаимодействует с монобромидом кобальта



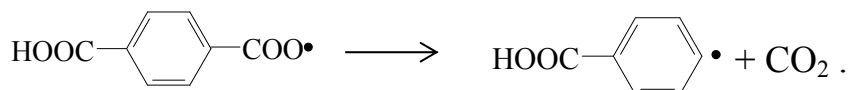
или с *n*-карбоксивензальдегидом по бимолекулярному механизму с образованием ТФК:



Радикал, полученный по реакции моноадтерeftальной кислоты с монобромидом кобальта, присоединяя водород, также дает ТФК:

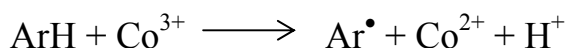


или разлагается по схеме:



В результате рекомбинации свободных радикалов в процессе каталитического жидкофазного окисления *n*-ксилола и его промежуточных продуктов могут получаться побочные ароматические одно- и многоядерные соединения.

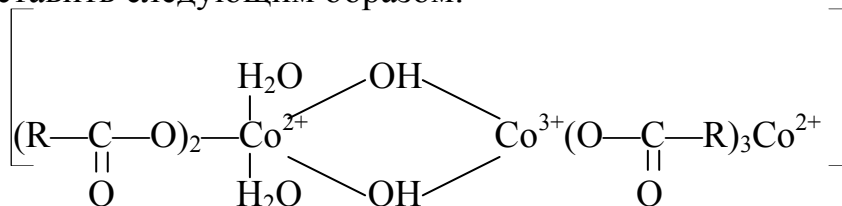
Расчетные константы скорости и энергии активации взаимодействия продуктов реакции с ионом Co^{3+}



приведены ниже.

Окисляемое соединение (ArH)	k, л/г·моль·ч	E _{акт} , кДж/моль
<i>n</i> -Толуиловый альдегид	45,48	62,10
<i>n</i> -Ксилол	15,67	68,00
<i>n</i> -Карбоксибензальдегид	6,58	69,14
<i>n</i> -Толуиловая кислота	2,321	73,74

Структуру активного каталитического комплекса, образующегося при окислении *n*-ксилола в среде уксусной кислоты, включающего ионы Co^{3+} и Co^{2+} , можно представить следующим образом:



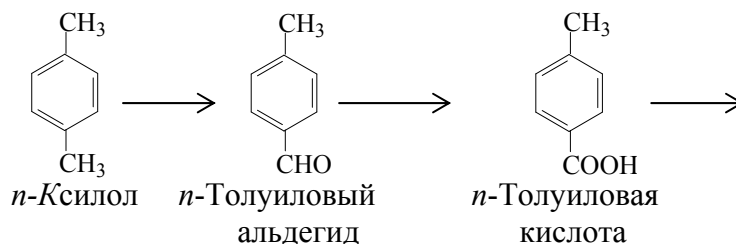
Процесс получения ТФК с использованием кобальтового катализатора проводят в присутствии метилэтилкетона, ацетальдегида и паральдегида. Их

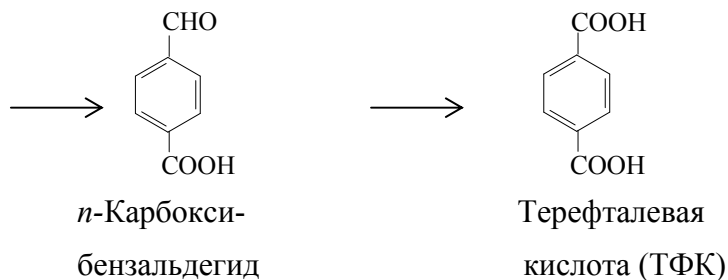
роль заключается в образовании с оптимальной скоростью радикалов, которые регенерируют кобальтовый (Co^{3+}) катализатор. Последний необходим для начала окисления промежуточной *n*-толуиловой кислоты, которая в противоположном случае накапливалась бы в системе.

В отсутствие ацетата кобальта образования ТФК не происходит, хотя в системе имеются высокоактивные свободные радикалы $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$. Только при введении ацетата кобальта в результате перехода кобальта в состояние Co^{3+} начинается образование ТФК.

Промежуточные и побочные продукты окисления *n*-ксилола до терефталевой кислоты

При каталитическом окислении *n*-ксилола в среде уксусной кислоты при 453 К и 2,0 МПа в присутствии ацетатов кобальта и марганца, а также тетрабромэтана реализуется следующая последовательность образования промежуточных соединений:

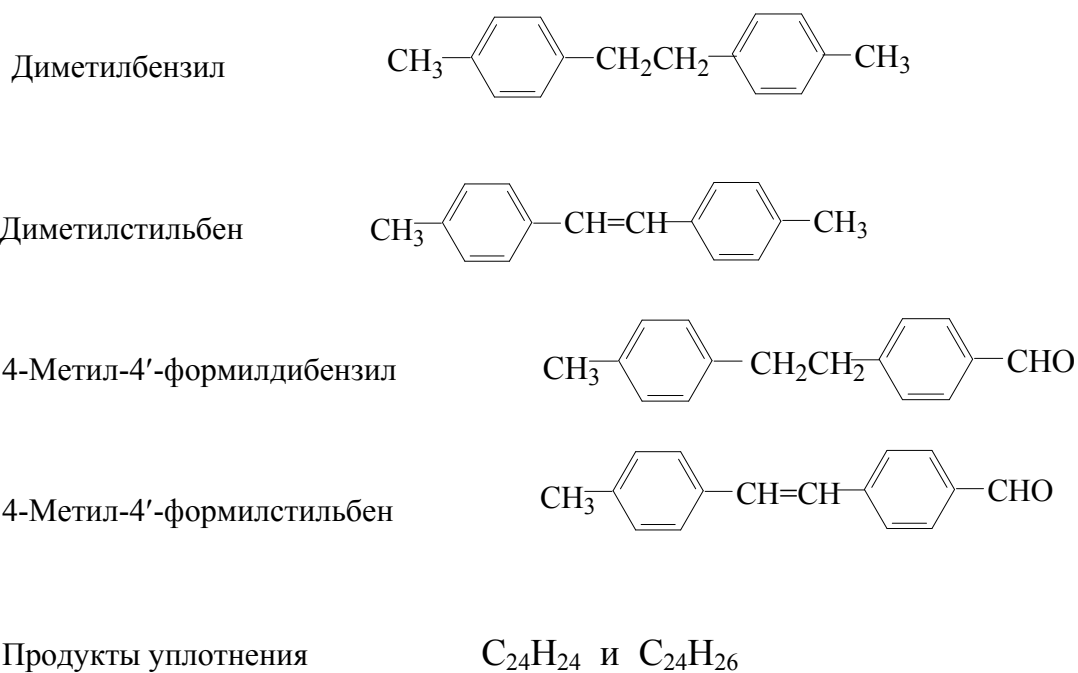




В газовой фазе идентифицированы следующие продукты окисления *n*-ксилола:

Диоксид углеродаCO ₂
Моноксид углеродаCO
Гидропероксид <i>n</i> -ксилолаCH ₃ C ₆ H ₅ CH ₂ OOH
<i>n</i> -КрезолCH ₃ C ₆ H ₅ OH
ФормальдегидНСНО
Водород	} Незначительные количества
Углеводороды C ₁ -C ₃	

При окислении *n*-ксилола в уксусной кислоте в присутствии кобальтбромидного катализатора в случае низкого парциального давления кислорода образуются также следующие продукты:



Технология получения терефталевой кислоты

В этом процессе применяют каталитическую систему, включающую ионы металлов переменной валентности и бромистые соединения. Другие галогенные соли металлов переменной валентности оказались малоактивными или вообще не обладали каталитической активностью.

Фирма "Стандард Ойл" усовершенствовала процесс фирмы "Амоко" и разработала технологию очистки ТФК, основанную на гидрировании *n*-карбоксібензальдегида и окрашенных примесей в водном растворе и кристаллизации продукта с контролируемой скоростью.

Принципиальная технологическая схема процесса окисления *n*-ксилола представлена на рис. 10.1.

В реактор окисления 1, снабженный мешалкой для предотвращения осаждения ТФК, непрерывно вводят воздух и раствор *n*-ксилола в уксусной кислоте, содержащий катализатор – ацетаты кобальта и марганца – и промотор – соединение брома. Процесс проводят при 473 К и 1,5-3,0 МПа. Время пребывания реакционной массы в реакторе составляет 40-60 мин. Реакция окисления *n*-ксилола сопровождается большим выделением тепла – ~ 1260 кДж/моль. Тепло отводится за счет испарения реакционной воды и уксусной кислоты. Содержание кислорода в отходящих газах не должно превышать 5-8% для исключения возможности образования взрывоопасных концентраций

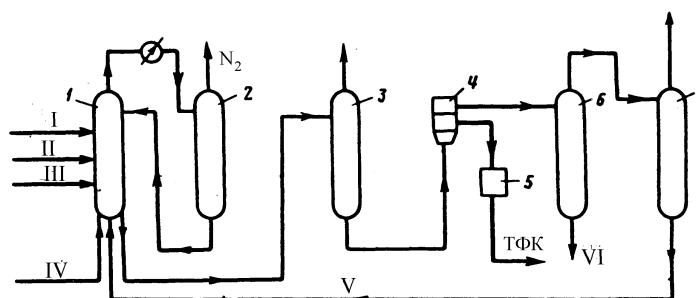


Рис. 10.1. Принципиальная технологическая схема окисления *n*-ксилола в процессе фирмы "Амоко"

1 - реактор; 2 - газожидкостной сепаратор; 3 - кристаллизатор; 4 - центрифуга; 5 - сушилка; 6 - выпарной аппарат; 7 - колонна для отгонки воды.

Потоки: I - катализатор; II - ксилол; III - растворитель; IV - воздух; V - рецикл растворителя; VI - остаток.

продукта. Выход ТФК при непрерывном проведении процесса составляет более 90% (мол.), чистота продукта – более 99,5%.

Стадия очистки включает каталитическое гидрирование и кристаллизацию сырой ТФК в водном растворе при 500-550 К над палладиевым катализатором, нанесенным на активированный уголь. *n*-Карбоксібензальдегид гидрируется до *n*-толуиловой кислоты, окрашенные примеси превращаются в растворимые в воде соединения.

В промышленности реализованы и другие процессы получения ТФК окислением *n*-ксилола: способы фирм "Тейчжин", "Мобил", "Истман Кодак", "Марузен", "Мицубиси Кемикал", "Мицуи Петрокемикал". Эти процессы во многом аналогичны друг другу, но имеют свои "ноу-хау".

10.1.4. Одностадийный процесс ВНИПИМ

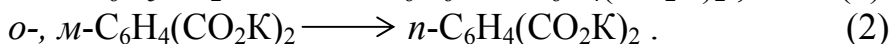
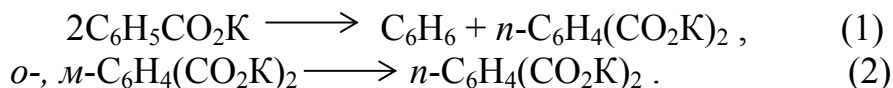
В начале 70-х годов в Советском Союзе специалистами Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института мономеров (ВНИПИМ, г. Тула) был разработан способ получения чистой ТФК, основанный на жидкофазном окислении *n*-ксилола и очистке технического продукта доокислением примесей перманганатом калия. В оптимальном технологическом режиме получают ТФК с содержанием *n*-карбоксисталдегида не более 0,03% (мас.), *n*-толуиловой кислоты – не более 0,005% (мас.) и цветностью – не более 10° Н.

Промышленная установка включает узлы окисления *n*-ксилола и сушки ТФК, регенерации уксусной кислоты и катализатора.

10.1.5. Получение ароматических и гетероциклических карбоновых кислот путем термического превращения их щелочных солей

Способность щелочных солей бензойной кислоты к термическому превращению с образованием тере- и изофталатов была открыта Рихтером и Конрадом более 100 лет назад. Однако интерес к этим реакциям появился лишь в 50-х годах XX столетия, благодаря работам Рекке, в которых была показана возможность их практического использования для получения терефталевой и других дикарбоновых кислот из доступных продуктов нефте- и коксохимии.

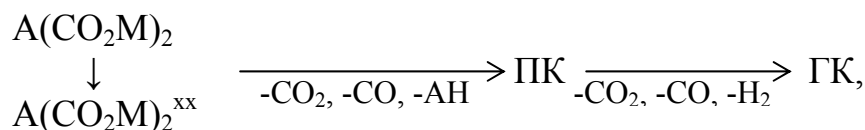
Первоначально предполагалось, что образование терефталатов из бензоата и фталатов происходит в результате простого перемещения карбоксигруппы от одной молекулы к другой либо вследствие внутримолекулярных превращений - диспропорционирования (1) или изомеризации (2):



Впоследствии было обнаружено, что приведенные уравнения описывают начальное и конечное состояние лишь одной из стадий сложного процесса пиролитического превращения щелочных солей ароматических и гетероциклических карбоновых кислот.

Превращения щелочных солей

Направления термического превращения щелочных солей могут быть представлены следующим образом:



где А- ароматический или гетероциклический цикл, CO_2M – карбоксилатная группа, значок ^{xx} означает наиболее термически устойчивый изомер, ПК – первичные продукты конденсации, ГК – продукт глубокой конденсации.

Состав продуктов превращения щелочных солей ароматических и гетероциклических карбоновых кислот определяется условиями реакции. На рис. 10.2 представлены результаты исследования термического превращения калиевых солей бензойной, тиофен-2- и нафталин-2-карбоновых кислот.

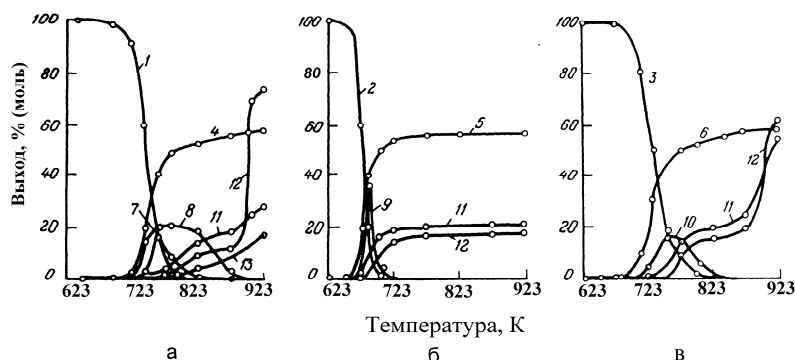


Рис. 10.2. Термические превращения калиевых солей бензойной (а), тиофен-2- (б) и нафталин-2-карбоновых (в) кислот

1 - бензоат калия; 2 - тиофен-2-карбоксилат калия; 3 - нафталин-2-карбоксилат калия; 4 - бензол; 5 - тиофен; 6 - нафталин; 7 - орто- и изофталаты; 8 - терефталат; 9 - тиофен-2,5-дикарбоксилат; 10 - нафталин-2,6-дикарбоксилат; 11 – CO_2 ; 12 – CO ; 13 - тяжелый остаток (в % (мас.))

Скорость нагревания соли 6-8 град/мин, газовая среда - гелий.

На первой стадии происходит выделение небольшого количества диоксида углерода, затем преимущественно протекают реакции карбоксилатного обмена с образованием смеси солей поликарбоновых кислот и образованием углеводородов: из бензоата - бензола, из тиофен- и нафталинмонокарбоксилатов – тиофена и нафталина. Высокий выход соли целевой дикарбоновой кислоты обуславливается хорошей способностью реагирующих веществ к карбоксилатному обмену и устойчивостью промежуточных и конечных продуктов к термическому разложению.

Из щелочных солей бензойной кислоты в наибольшей степени этому требованию отвечает калиевая соль, натриевая занимает промежуточное положение между литиевыми и калиевыми солями.

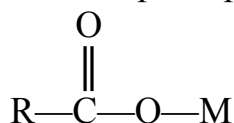
Температуры начала превращения и значения кажущейся энергии активации солей бензойной кислоты коррелируют с величинами потенциала ионизации щелочных металлов, образующих соль (табл. 10.1).

Таблица 10.1

Сравнение температур начала превращения ($T_{\text{нп}}$) и кажущейся энергии активации ($E_{\text{акт}}$) бензоатов металлов (БМ) нафталин-1,8-дикарбоксилатов металлов (1,8-НДКМ) с потенциалами ионизации ($\Pi_{\text{и}}$)

Щелочной металл	БМ	1,8-НДКМ	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	$\Pi_{\text{и}}$, эВ
	$T_{\text{нп}}$, К	$T_{\text{нп}}$, К		
Литий	723	736	374,2	5,39
Натрий	711	676	343,4	5,14
Калий	691	651	236,7	4,34
Цезий	593	568	207,0	3,89

С увеличением ковалентного характера связи О-М в структуре



протекание карбоксилатного обмена затрудняется, а с увеличением ионного характера – облегчается.

Катализаторы термического превращения щелочных солей. В отсутствие катализаторов обмен карбоксилатными группами протекает с небольшой скоростью и с невысоким выходом целевых дикарбоновых кислот. Использование катализаторов ускоряет этот процесс и приводит к увеличению выхода бензол-1,4-, нафталин-2,6- и тиофен-2,5-дикарбоксилатов. Наиболее каталитически активными являются соединения кадмия и цинка; менее активны соединения стронция, бария, магния, марганца, меди, железа, алюминия, ртути, циркония и др. Каталитическая активность зависит от природы аниона и уменьшается в ряду: йодид > бромид > хлорид > карбонат.

Иногда в качестве катализаторов применяют сплавы двух, трех, четырех металлов: кадмия и цинка, цинка и железа, кадмия, висмута, олова и свинца (сплав Вуда).

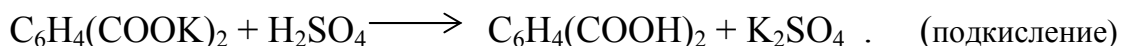
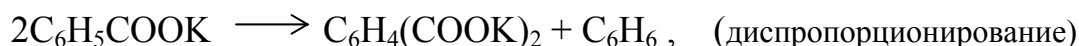
Синтез терефталевой кислоты из толуола и о-ксилола

Большая часть ТФК или ее диметилового эфира получается окислением *n*-ксилола. Применение для производства этой кислоты технологий, основанных на термическом превращении бензолкарбоновых кислот, позволило

значительно расширить сырьевую базу для синтеза этой кислоты. В этом случае источником сырья могут служить толуол, индивидуальные *o*- и *m*-ксилолы или смесь ксилолов (без их предварительного разделения).

Процесс получения ТФК из толуола и ксилолов с использованием реакций термического превращения щелочных солей бензолкарбоновых кислот включает две основные стадии: окисление толуола или ксилолов до бензойной, орто-, изо- и терефталевой кислот, а также диспропорционирование и изомеризацию щелочных солей бензойной и фталевых кислот.

Получение терефталевой кислоты из толуола. Процесс получения ТФК из толуола был реализован в Германии во время Второй мировой войны фирмой "Хенкель" и затем использован в Японии фирмой "Мицубиси". Процесс основан на диспропорционировании бензойной кислоты в терефталевую кислоту и бензол:



Принципиальная технологическая схема установки получения ТФК из толуола фирмы "Мицубиси" представлена на рис. 10.3.

Окисление толуола протекает в жидкой фазе в присутствии растворимого катализатора на основе кобальта. Далее, нейтрализуя образовавшуюся бензойную кислоту едким кали, получают бензоат калия, который отделяют центрифугированием. Диспропорционирование бензоата калия проходит при 673-703 К под давлением CO_2 1,5-3 МПа в присутствии оксидов кадмия или цинка в качестве катализатора. Реакция протекает в твердой фазе. ТФК получают обработкой ее соли серной кислотой.

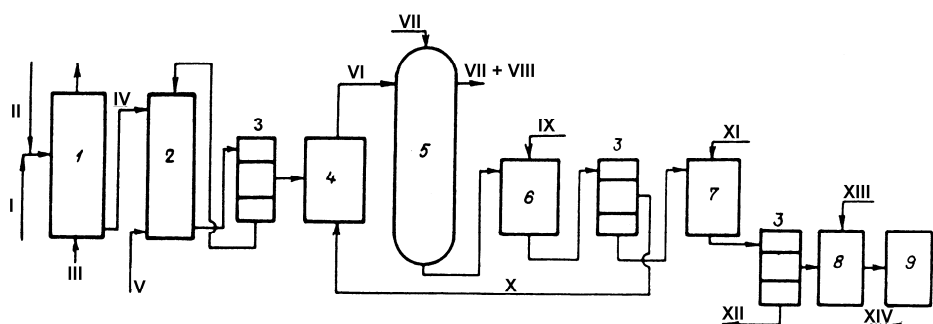


Рис. 10.3. Принципиальная технологическая схема получения ТФК фирмы "Мицубиси Кемикал" (процесс "Хенкель-II")

1 - реактор окисления; 2 - аппарат получения бензоата; 3 - центрифуги; 4 - аппарат смешения и сушки; 5 - реактор для термической перегруппировки; 6-9 - система выделения ТФК.

Потоки: I - толуол; II - катализатор окисления; III - окисляющий газ; IV - бензойная кислота; V - KOH; VI - бензоат калия; VII - CO₂; VIII - бензол; IX - вода; X - катализаторный шлам; XI - H₂SO₄; XII - сульфат калия и примеси; XIII - растворитель; XIV - ТФК

Недостатками процесса являются трудности, связанные с частым закупориванием установки из-за того, что реакция протекает в твердой фазе, а также образование большого количества сульфата калия, низкие селективность и скорость реакции.

В Советском Союзе была разработана процесс диспропорционирования щелочных солей на примере бензоата калия, схема которого приведена на рис. 10.4.

Порошкообразная или гранулированная смесь сырья и катализатора подается непрерывным потоком на транспортерную жаропрочную стальную ленту, заключенную в цилиндрический корпус, рассчитанный для работы под повышенным давлением углекислого газа. Сырье перемещается через обогреваемую электронагревателями реакционную зону. На выходе из зоны реакции твердые продукты измельчаются и выводятся из системы методом шлюзования. При 698-743 К, давлении CO₂ 1,0 МПа, времени реакции 8-25 мин, содержании оксида кадмия в сырье от 3 до 5% степень превращения бензоата калия может составлять 81-92%, а выход дикалийтерефталата в расчете на превращенное сырье достигает 85-90% (мас.) от теоретически возможного.

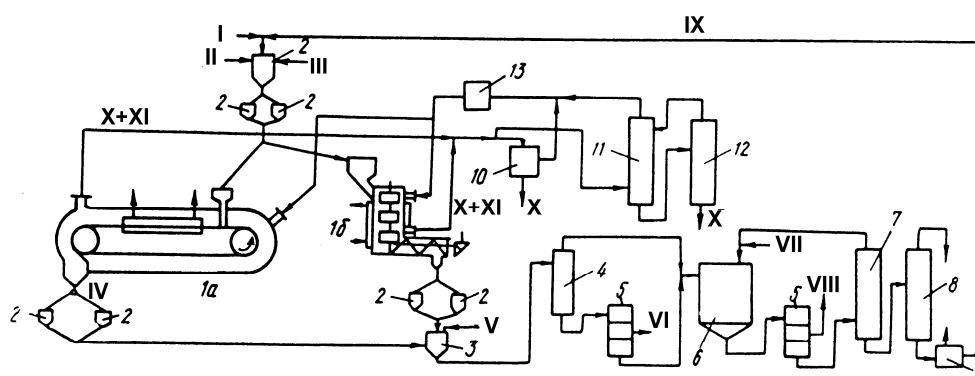


Рис. 10.4. Установка термического превращения щелочных солей ароматических и гетероциклических карбоновых кислот

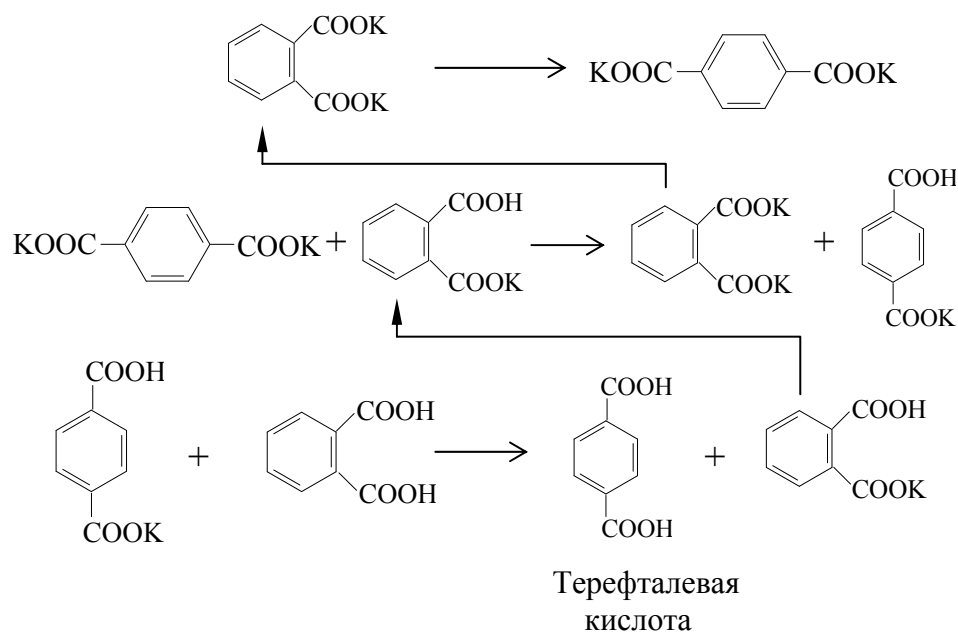
1а - ленточный реактор; 1б - шахтный реактор с механической мешалкой; 2 - бункеры узлов загрузки и выгрузки; 3 - емкость для растворения реакционной смеси; 4 - отстойник; 5 - фильтр; 6 - емкость-кристаллизатор; 7 - колонна отгонки ацетона; 8 - выпарная колонна; 9 - аппарат сушки; 10 - газосепаратор; 11 - абсорбер; 12 - десорбер; 13 - циркуляционный компрессор.

Потоки: I - исходная соль; II - катализатор; III - твердый разбавитель; IV - продукт перегруппировки; V - вода; VI - катализаторный шлам; VII - ацетон; VIII - дикалиевая соль дикарбоновой кислоты; IX - поглотительное масло; X - бензол, тиофен или нафталин; XI - CO₂

Выделение терефталевой кислоты из дикалиевой соли с одновременной регенерацией щелочного металла обеспечивается обработкой дикалийтерефталата водно-ацетоновым раствором бензойной кислоты с последующим диспропорционированием образующейся монокалиевой соли терефталевой кислоты при нагревании в воде.

Получение терефталевой кислоты из *o*-ксилола и фталевого ангидрида. Промышленный метод японских фирм "Тейчжин" и "Кавасаки", в котором в качестве сырья используют *o*-ксилол, основан на изомеризации калиевых солей фталевых кислот.

В случае если сырье - фталевый ангидрид, основной стадией является изомеризация калиевых солей фталевых кислот. Реакцию проводят при 673 К под давлением CO_2 2,0 МПа в присутствии в качестве катализатора солей кадмия. Схема превращений может быть представлена следующим образом:



Выход целевого продукта в пересчете на фталевый ангидрид превышает 90%. В качестве сырья может быть использована также и изофталевая кислота.

10.1.6 Процесс фирмы "Мицубиси"

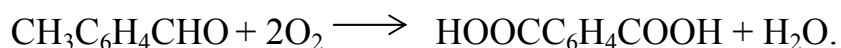
В основе процесса лежит реакция карбонилирования толуола оксидом углерода в *n*-толуилловый альдегид (реакция Коха) и последующее окисление его в ТФК. Карбонилирование толуола протекает согласно уравнению:



Реакция протекает при температуре 273 К и 1,5 МПа в присутствии трифторида бора и фтористоводородной кислоты в количестве 1 моль BF_3 и 5 моль HF на 1 моль толуола. В начальный период при низкой температуре (248 К) образуется комплекс толуол- HBF_4 . На образование этого комплекса расходуются около половины BF_3 . Далее смесь подогревают до 273 К для образования комплекса *n*-толуиловый альдегид- HBF_4 . Затем добавляют остальное количество BF_3 и завершают реакцию. В качестве побочного продукта образуется небольшое количество *o*-толуилового альдегида. Конверсия толуола за один проход составляет $\sim 90\%$ при селективности по *n*-толуиловому альдегиду 98% и *o*-толуиловому альдегиду 2%. *мета*-Изомер не образуется.

Комплекс *n*-толуилового альдегида и HBF_4 разлагается при нагревании до 403-453 К в присутствии растворителя – бензола. Далее выделяют BF_3 , H_2 и непревращенный толуол; *o*- и *n*-толуиловые альдегиды разделяют кристаллизацией.

Очищенный *n*-толуиловый альдегид окисляют воздухом в растворе уксусной кислоты в присутствии ацетата марганца, ацетата кобальта и бромида натрия по технологии, используемой при синтезе терефталевой кислоты из *n*-ксилола.



Реакция протекает при 473 К и 2 МПа.

10.1.7. Получение терефталевой кислоты из угля

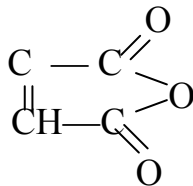
Битуминозные угли с отношением $\text{C}:\text{H}_2$, равным 0,8, вследствие их высокой ароматичности являются перспективным источником производства бензолкарбоновых кислот, получаемых окислительным крекингом. В присутствии калиевых солей эти ароматические кислоты в основном превращаются в дикислоты, преимущественно, с пара-расположением карбоксильных групп.

Процесс, предложенный фирмой "Оксидентал Рисерч" (США), состоит в окислении битуминозного угля в присутствии ацетата калия и воды в соотношении (1:3)-(3:10) кислородом при 533 К под давлением 10 МПа и времени пребывания реакционной массы в реакторе 30 мин. Образующийся CO_2 непрерывно удаляется и заменяется кислородом. Выходящий из реактора поток отделяется от уксусной кислоты и смешивается с иодидом кадмия в количестве 6% (мас.) от загрузки угля. Далее смесь подогревают до 673 К в присутствии CO_2 под давлением 4,0 Мпа, время контакта 2,5 ч. При этом происходит изомеризация *орто*-кислоты в *пара*-кислоту и диспропорционирование монокарбоновых кислот в дикарбоновые. После разделения выход ТФК составляет 34% (мас.) по отношению к исходному углю.

Процесс недостаточно селективен по ТФК и представляет интерес лишь как перспектива на будущее.

10.2. МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД

Малеиновый ангидрид (ангидрид *цис*-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты)



представляет собой бесцветные кристаллы с ромбической решеткой, т. пл. 325,85 К, т. кип. 475 К. Растворяется в воде с образованием малеиновой кислоты, а также в ацетоне, бензоле, толуоле, хлороформе и др.

Малеиновый ангидрид как мономер широко используют в производстве ненасыщенных полиэфиров. Именно спрос на отверждающиеся полиэфирные полимеры обуславливает в основном развитие производства малеинового ангидрида. Крупным потребителем малеинового ангидрида является также производство алкидных олигомеров. Применение малеинового ангидрида позволяет создавать поверхностные алкидные покрытия с повышенной ударной вязкостью. Кроме того, малеиновый ангидрид используется в производстве тетрагидрофурана, γ -бутиролактона, армированных пластиков, химикатов для сельского хозяйства.

В 1970 г. 90% всего малеинового ангидрида производилось из бензола, остальная часть – преимущественно из бутан-бутиленовой фракции разгонки нефти. К 1980 г. доля производства малеинового ангидрида из бензола снизилась до 81,3%. В промышленном производстве кроме бутан-бутановой фракции использовался и чистый бутан. В последующие годы эта тенденция сохранилась.

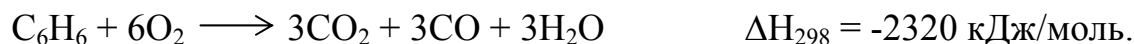
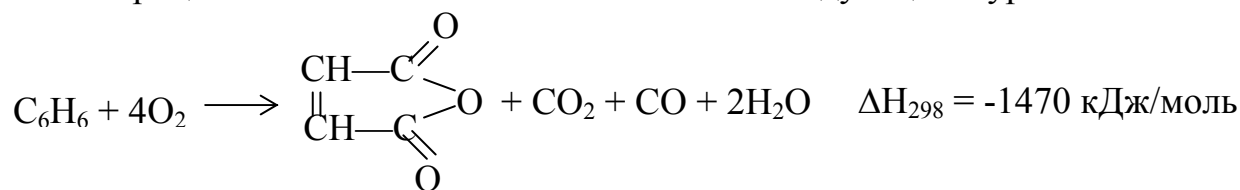
Основными причинами сокращения производства малеинового ангидрида из бензола явились как дефицит бензола, его канцерогенные свойства, так и рост цен на бензол.

В основе технологии производства малеинового ангидрида лежат процессы газофазного окисления бензола, *n*-бутана или *n*-бутенов. Его получают также как побочный продукт при производстве фталевого ангидрида. Все процессы окисления характеризуются сильной экзотермичностью, что вызывает необходимость отвода большого количества тепла, как правило, в виде пара.

10.2.1. Получение малеинового ангидрида окислением бензола в газовой фазе

Первый завод по производству малеинового ангидрида газофазным окислением бензола по способу, разработанному фирмами "Халкон" и "Сайентифик дизайн"(США), был пущен во Франции в 1957 г. В странах Запада свыше всех мощностей по производству малеинового ангидрида из бензола использовали этот метод.

Процесс окисления бензола описывается следующими уравнениями:



В процессе окисления концентрация бензола в исходной воздушной смеси не должна находиться в зоне концентраций, лежащих в области пределов взрываемости, т.е. в интервале 1,4-7,1% (об.) при 298 К. Процесс осуществляют в интервале 1,2-1,3 %, т.е. ниже этого предела.

Основу практически всех катализаторов окисления бензола в малеиновый ангидрид составляют пентаоксид ванадия и оксид молибдена, нанесенные на оксид алюминия. Катализатор содержит также пентаоксид фосфора для стабилизации.

Реакцию проводят при 623-723 К и давлении 0,1-0,2 МПа в паровой фазе на стационарном слое катализатора при массовом соотношении бензол : воздух, равном 1:30, что соответствует объемной концентрации бензола 1,2%. Принципиальная технологическая схема процесса фирмы "Сайентифик дизайн" приведена на рис. 10.5.

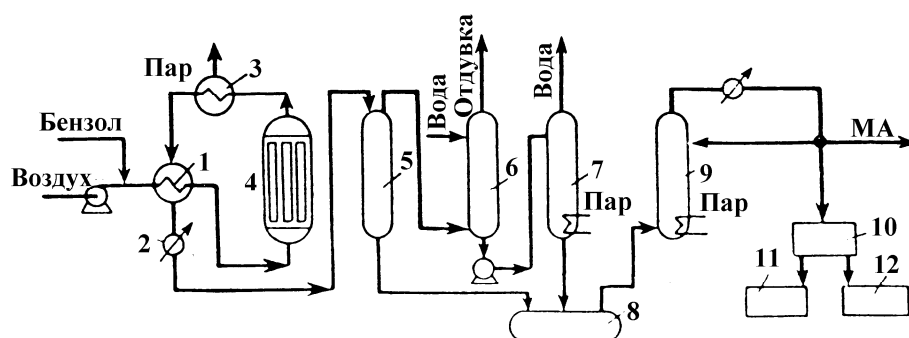


Рис. 10.5. Технологическая схема получения малеинового ангидрида фирмы "Сайнтифик дизайн"

1 - теплообменник для подогрева сырья; 2 - холодильник; 3 - котел-утилизатор; 4 - реактор; 5 - конденсатор-сепаратор; 6 - водный скруббер; 7 - дегидрататор; 8 - емкость для сырого малеинового ангидрида; 9 - ректификационная колонна; 10-12 - узел получения фумаровой и яблочной кислот.

Бензоловоздушная смесь подогревается в теплообменнике 1 до 393-423 К и подается в реактор 4, представляющий собой трубчатый теплообменник. Продукты реакции проходят котел-утилизатор 3, теплообменник 1, который используется для подогрева бензоловоздушной смеси, и холодильник 2. Далее они попадают в конденсатор-сепаратор 5, в котором происходит конденсация большей части малеинового ангидрида. Газы подвергают мокрой очистке в водном скруббере 6. Раствор малеиновой кислоты доводится в скруббере до концентрации 40% (мас.), затем подается на дегидратацию и выделение ангидрида-сырца.

В технологической схеме имеется узел изомеризации малеиновой кислоты в фумаровую.

Степень конверсии бензола за один проход составляет 95%, а селективность по малеиновому ангидриду - 67%, что соответствует выходу за проход 64%.

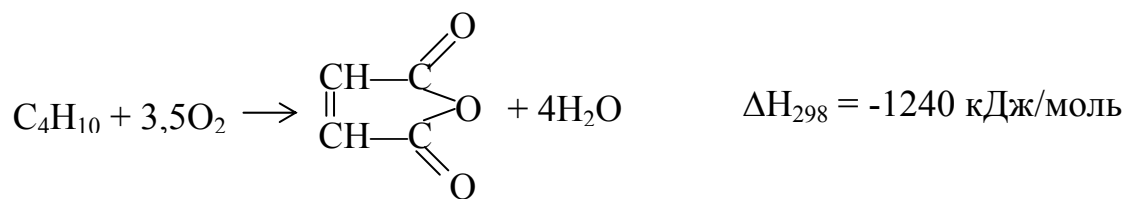
Процессы окисления бензола до малеинового ангидрида, разработанные другими фирмами ("Лурги", "Байер", "Такеда Якухин", "Ниппон Шокубай" и др.), отличаются от рассмотренного процесса в основном технологией выделения и очистки малеинового ангидрида.

10.2.2. Получение малеинового ангидрида окислением бутана

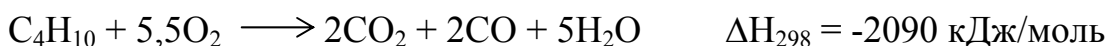
Первая промышленная установка окисления *n*-бутана в малеиновый ангидрид была построена "Монсанто" в 1974 г. Впоследствии фирмы "Амоко", "Эшленд", "Денка Кемикал", "Байер и Хюльс", а затем "Шеврон", "Мобил Ойл", "Петротекс", "Стандард Ойл" также освоили промышленный процесс получения малеинового ангидрида, базирующийся на окислении *n*-бутана. Окисление *n*-бутана осуществляют в газовой фазе (трубчатом реакторе) на неподвижном слое катализатора, созданного на основе соединений ванадия, железа и фосфора, нанесенных на алюмосиликат. Соотношение количеств ванадия и фосфора варьируется в широких пределах, но оптимальным является соотношение V:P, равное 1: (1-1,2). В качестве промоторов применяют цинк, цирконий, кобальт, титан, кремний. Эффективность катализаторов существенно возрастает при приготовлении их из неводных сред, в частности при использовании пропилового, бутилового и изобутилового спирта, тетрагидрофурана. Применение органических растворителей улучшает структурные характеристики катализаторов, в первую очередь увеличивает их удельную поверхность, что приводит к увеличению их активности.

Важным условием хорошей работы катализатора является степень окисления в нем ванадия, которая должно лежать в интервале +4,1 – +4,6. Такое состояние ванадия достигается контролируемой обработкой катализатора при высокой температуре восстанавливающим агентом, например водородом, метаном, сероводородом, сероуглеродом.

Окисление *n*-бутана происходит в соответствии со схемой:



Основная реакция сопровождается побочной реакцией горения сырья:



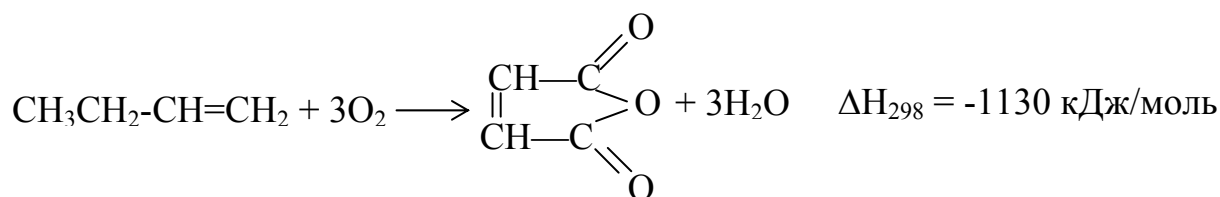
Одним из преимуществ использования в качестве сырья бутана является то обстоятельство, что число атомов углерода в бутане и малеиновом ангидриде совпадает, тогда как в случае бензола дополнительно образуются два моля CO_2 , хотя окисление углеводородов C_4 протекает с меньшей селективностью и с образованием большего количества продуктов. Тепловой эффект реакции окисления бутана в малеиновый ангидрид ниже, чем при окислении бензола, но суммарное тепловыделение в процессе остается значительным за счет сгорания побочных продуктов реакции до CO и CO_2 .

Условия окисления бензола и бутана различаются мало и поэтому реконструкция установок для перехода от бензола к бутану является минимальной. Различия касаются стадии выделения малеинового альдегида и связаны в основном с существенно большей концентрацией воды в реакционной смеси в случае окисления бутана.

10.2.3. Получение малеинового ангидрида окислением *n*-бутенов

В начале 50-х годов фирма "Петротекс" (США) осуществила промышленное производство малеинового ангидрида окислением *n*-бутена. В дальнейшем этот процесс получил распространение в Западной Европе и Японии. В качестве сырья в процессе используют фракцию C_4 пиролиза нефти, освобожденную от бутадиена и изобутена и содержащую ~90% бутена-1 и *цис*- и *транс*-бутенов-2 и ~10% бутана. В качестве катализатора применяют смесь оксидов молибдена, ванадия и фосфора.

Окисление бутенов осуществляется в соответствии со схемой



и сопровождается реакцией горения бутена:



Кроме этих продуктов образуются также различные кислородсодержащие соединения: масляный и кротоновый альдегиды, пропионовая, уксусная, акриловая кислоты и др.

Условия окисления бутена близки к условиям окисления бензола. Реакцию проводят при 633-713 К с селективностью по малеиновому ангидриду ~ 50% в расчете на бутены.

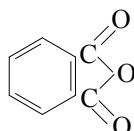
Фирма "Мицубиси" осуществила промышленное производство малеинового ангидрида окислением бутенов в реакторе с "кипящим слоем" катализатора, по составу сходного с катализатором в стационарном слое. Основным преимуществом процесса в "кипящем слое" катализатора является легкость отвода тепла при осуществлении сильноэкзотермических реакций.

10.2.4. Выделение малеинового ангидрида как побочного продукта в производстве фталевого ангидрида

Производство фталевого ангидрида окислением нафталина или о-ксилола сопровождается образованием 5-6% малеинового ангидрида, который может быть выделен из оборотной воды. Предварительно воду упаривают до содержания малеинового ангидрида 15-20%. Около 10% производимого в Западной Европе малеинового ангидрида вырабатывается по этой схеме.

10.3. ФТАЛЕВЫЙ АНГИДРИД

Фталевый ангидрид (ангидрид бензол-1,2-дикарбоновой кислоты) представляет собой бесцветные орторомбические кристаллы, т. пл. 403,85 К, т. кип. 567,5 К, растворимые в муравьиной кислоте, пиридине, сероуглероде, воде и др.



Фталевый ангидрид широко используют в производстве пластических масс, лаков, а также красок, лекарственных препаратов, красителей.

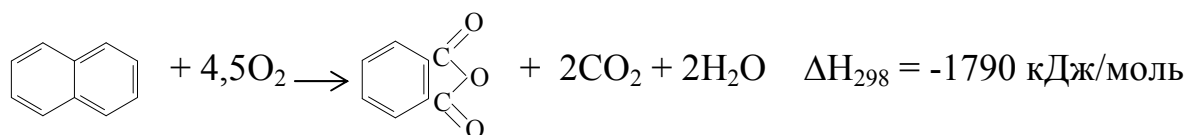
В промышленности фталевый ангидрид получают паро- или жидкофазным окислением кислородом воздуха о-ксилола или нафталина в стационарном

или "кипящем слое" катализатора. Нафталин в качестве сырья для получения фталевого ангидрида применяли в основном до конца Второй мировой войны. В дальнейшем он был вытеснен *o*-ксилолом, который в достаточных количествах содержится в нефтяных фракциях.

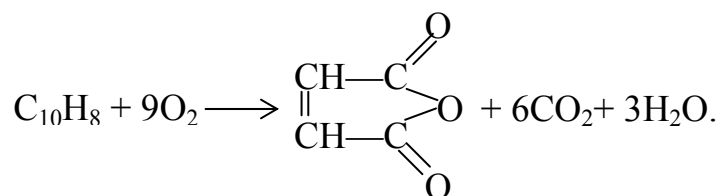
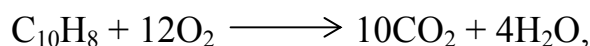
В середине 1960-х годов появление "нефтехимического" нафталина вновь вызвало интерес к нему как сырью для производства фталевого ангидрида, ~ 80% которого получали из нафталина. Около половины этого количества поставляли нефтехимические производства. В настоящее время доля *o*-ксилола в сырьевом балансе промышленного производства фталевого ангидрида составляет 70-95% и зависит от уровня развития коксо- и нефтехимической промышленности страны.

Процессы окисления нафталина и *o*-ксилола описываются следующими реакциями.

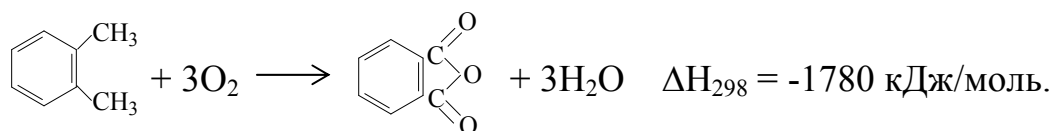
Окисление нафталина:



Побочные реакции:



Окисление *o*-ксилола:



Окисление *o*-ксилола также сопровождается реакциями образования малеинового ангидрида и полного сгорания сырья. Все реакции окисления сильно экзотермичны.

10.3.1. Парофазное окисление *o*-ксилола или нафталина

Окисление исходных продуктов может проводиться в неподвижном слое катализатора, в трубчатых реакторах, имеющих несколько тысяч трубок. Отвод тепла осуществляется жидким теплоносителем - расплавом солей (нитрит-нитрат) или эвтектической смесью натрия и калия.

В качестве катализаторов окисления используют пентаоксид ванадия и диоксид титана (анатаз), имеющие селективность действия 77-83% (мол.). В промышленности применяют катализаторы с большим содержанием пентаоксида ванадия (фирмы "Фон Хейден" и "Вакер хеми") и катализаторы, содержащие до 10% пентаоксида ванадия (фирма БАСФ). В качестве стабилизирующего агента используют фосфор.

Окисление проводят при 623-673 К избытком кислорода воздуха при мольном отношении воздух : углеводород между 60 и 120, т.е. ниже нижнего предела области воспламенения.

При производстве фталевого ангидрида образуется большое количество газов. Основным методом выделения фталевого ангидрида является десублимация, осуществляемая в теплообменниках с ребристыми трубами, обтекаемыми в поперечном направлении газовой смесью. Таким образом удается собрать 99,5% фталевого ангидрида, находящегося в реакционном потоке.

Сырой фталевый ангидрид содержит различные кислоты: фталевую, малеиновую, бензойную. Целевой продукт выделяют дистиляцией под вакуумом.

Выход фталевого ангидрида при окислении *o*-ксилола составляет 75-80%, а при окислении нафталина – 85-88%.

При окислении до фталевого ангидрида (процесс "Шервин-Вильямс" нафталин переводится в жидкое состояние, испаряется и вводится в реактор на слой разогретого катализатора. Окисление нафталина кислородом воздуха проводят при 613-658 К. В качестве катализатора применяют оксид ванадия, нанесенный на силикагель.

Недостатками парофазных способов являются их взрывоопасность и необходимость работы с большим избытком воздуха, что снижает эффективность использования реакционного объема и создает большие трудности при выделении фталевого ангидрида из реакционной смеси. Проведение же процесса окисления в паровой фазе при высокой температуре (723 К) приводит к сгоранию значительной части сырья и превращению его в побочные продукты, т.е. к снижению выхода целевого продукта и усложнению очистки ангидрида-сырца от примесей.

10.3.2. Жидкофазное окисление *o*-ксилола или нафталина

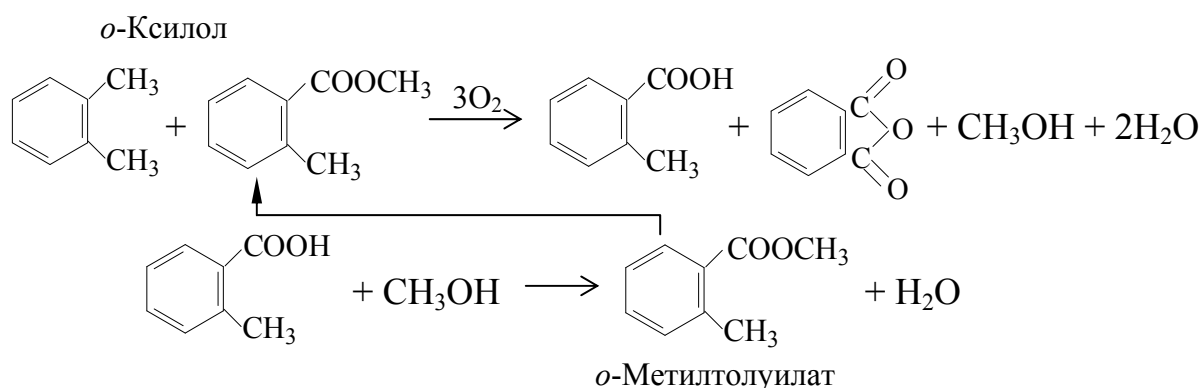
В конце 1960-х годов в ФРГ был разработан способ получения фталевого ангидрида окислением *o*-ксилола в растворе уксусной кислоты в присутствии кобальтмарганцевых катализаторов, промотированных соединениями брома. Выход фталевого ангидрида составляет 85%. Однако из-за трудностей в подборе материалов для реактора и холодильников, стойких к парам уксусной кислоты и соединениям брома при высокой температуре, этот процесс не получил широкого распространения.

10.3.3. Процесс ВНИИОС

Этот процесс получения фталевого ангидрида окислением *o*-ксилола в жидкой фазе лишен недостатков парофазного и рассмотренного жидкофазного способов. Он обеспечивает селективность по фталевому ангидриду свыше 90%.

Процесс ВНИИОС состоит в совместном каталитическом окислении *o*-ксилола и метилового эфира *o*-толуиловой кислоты (*o*-метилтолуилат) кислородом воздуха под давлением. Образующийся при окислении *o*-метилтолуилата метиловый эфир *o*-фталевой кислоты при 463 К практически количественно распадается на фталевый ангидрид и метанол. Получающаяся при окислении *o*-ксилола *o*-толуиловая кислота этерифицируется метанолом до *o*-метилтолуилата, который вновь подается на окисление.

Процесс может быть описан следующими реакциями:



Процесс включает следующие стадии:

- совместное окисление *o*-ксилола и *o*-метилтолуилата;
- выделение фталевого ангидрида;
- этерификация *o*-толуиловой кислоты метанолом.

Процессы окисления *o*-ксилола и *o*-метилтолуилата протекают при одинаковых давлении и концентрации катализатора, близких расходах воздуха и описываются кинетическим уравнением:

$$\omega = k^H \cdot c^{1,2}$$

где ω - скорость окисления сырья, моль/л · с); k^H - наблюдаемая константа скорости, л/моль · с); c - концентрация сырья, моль/л; 1,2- порядок реакции по сырью.

Совместное окисление *o*-ксилола и *o*-метилтолуилата проводят в две стадии. Процесс осуществляют при давлении 1,0 МПа в интервале температур 453-473 К. При проведении процесса по непрерывной схеме наилучшие результаты были получены при использовании реактора полного смешения реагирующих веществ. Кинетические кривые, характеризующие изменение состава оксидата при совместном окислении компонентов в оптимальном режиме, представлены на рис. 10.6.

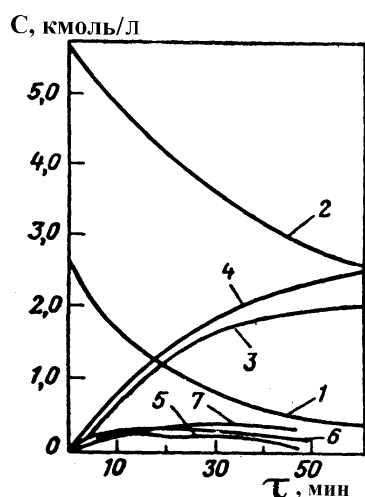


Рис. 10. 6. Зависимость состава оксидата от продолжительности процесса совместного окисления *o*-ксилола и *o*-метилтолуилата

Ксилол : эфир = 1:3, 473 К, 1 МПа

1 - *o*-ксилол; 2 - *o*-метилтолуилат; 3 - *o*-толуиловая кислота; 4 - фталевый ангидрид; 5 - *o*-толуиловый альдегид; 6 - альдегидоэфир фталевой кислоты; 7 - фталид

При времени пребывания сырья в зоне реакции 20 мин имели место максимальный выход продуктов и оптимальное соответствие между выходами фталевого ангидрида и *o*-толуиленовой кислоты.

Степень конверсии *o*-ксилола в *o*-толуиловую кислоту составляет 56%, а *o*-метилтолуилата во фталевый ангидрид - 25%. Суммарный выход целевых продуктов - 98%.

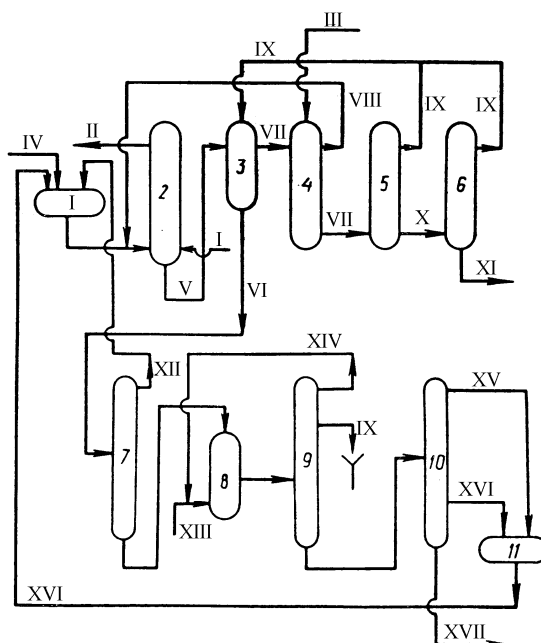
В результате совместного окисления *o*-ксилола и *o*-метилтолуилата получают оксидат сложного состава, содержащий непрореагировавший эфир, *o*-толуиловую кислоту, фталевый ангидрид, фталид и другие продукты. Фталевый ангидрид из этой смеси выделяют методом гидротации его во фталевую кислоту полуторным избытком воды по отношению к реакционной массе при 373-378 К и 0,12 МПа. Образующаяся фталевая кислота практически полностью растворяется в горячей воде. При охлаждении водного раствора до 313 К из него выделяют фталевую кислоту, которую при 503 К дегидратируют во фталевый ангидрид чистотой 99,9%.

Синтез метилового эфира *o*-толуиловой кислоты осуществляют в условиях некаталитической этерификации при сверхкритических для метанола темпе-

ратуре и давлении. В оптимальных условиях при мольном соотношении кислоты:метанол, равном 1:10, конверсия кислоты составляет 98% при селективности 100%.

Принципиальная технологическая схема процесса получения фталевого ангидрида жидкофазным окислением *o*-ксилола представлена на рис.10.7.

Рис. 10.7. Техн. схема получения фталевого ангидрида жидкофазным окислением *o*-ксилола



1, 11 - емкости; 2 - реактор окисления; 3 - гидрататор; 4 - экстрактор для промывки *o*-ксилолом; 5 - кристаллизатор; 6 - дегидрататор; 7, 9, 10 - ректификационные колонны; 8 - эфиризатор.

Потоки: I, II - свежий и обедненный воздух; III - *o*-ксилол; IV - катализатор; V - оксидат; VI - эфирный слой; VII - водный слой; VIII - ксилольный слой; IX - вода; X - фталевая кислота; XI - фталевый ангидрид; XII - смесь *o*-ксилола и *o*-метилтолуилата; XIII, XIV - свежий и возвратный метанол; XV - метилтолуилат; XVI - смесь *o*-метилтолуилата и фталида; XVII - смолы.

Основные показатели паро- и жидкофазного процессов получения фталевого ангидрида приведены в табл. 10.2.

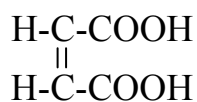
Таблица 10.2.

Основные показатели паро- и жидкофазного процессов получения фталевого ангидрида

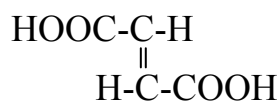
Показатель	Парофазный процесс		Жидкофазный процесс	
	отечественный	зарубежный	отечественный	зарубежный
Расходный коэффициент <i>o</i> -ксилола, т/т	0,95	0,92	0,80	0,85
Выход фталевого ангидрида, %	75	75-79	90	85
Электрическая энергия, кВт/ч	750		320,5	

10.4. ФУМАРОВАЯ КИСЛОТА

Малеиновая (*цис*-этилен-1,2-дикарбоновая) и фумаровая (*транс*-этилен-1,2-дикарбоновая) кислоты



Малеиновая кислота



Фумаровая кислота

были впервые получены французским химиком Лассенем в 1819 г. дегидратацией яблочной кислоты. В 1919 г. Вейсс и Даунс (фирма "Баррет") показали возможность получения малеинового ангидрида парофазным окислением бензола над пентаоксидом ванадия.

Малеиновую кислоту применяют в производстве отверждающихся полимерных материалов, алкидных смол, винной и яблочной кислот. Фумаровую кислоту используют для получения полиэфиров вместо фталевого ангидрида, синтетических высыхающих масел, как заменитель винной и лимонной кислот.

Малеиновая и фумаровая кислоты по строению являются *цис*- и *транс*-формами. Обе кислоты при отщеплении воды образуют малеиновый ангидрид.

Фумаровую кислоту получают изомеризацией малеиновой кислоты.

Изомеризация проходит в водном растворе при 378 К в присутствии бромида аммония и персульфата аммония или соляной кислоты. Чистую фумаровую кислоту получают охлаждением реакционной массы и сушкой полученных кристаллов.

Малеиновая кислота легко теряет молекулу воды, переходя в ангидридную форму, а фумаровая кислота, в силу своей *транс*-структуры, теряет воду лишь в жестких условиях.

10.5. ДИХЛОРМАЛЕИНОВАЯ И ДИХЛОРМУРОВАЯ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

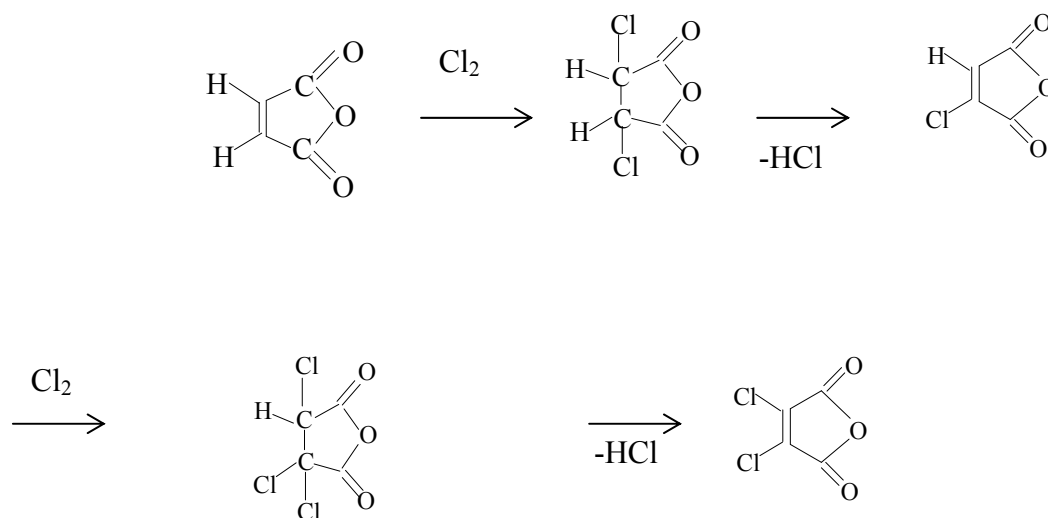
Использование хлорзамещенных аналогов малеиновой и фумаровой кислот – дихлормалеиновой кислоты и ее ангидрида, впервые полученных Дж.Чамичаном и П.Зильбером в 1883 г., позволяет получить полиэфиры и сополимеры с качественно новыми свойствами: повышенной огнестойкостью, устойчивостью к агрессивным средам. Так, введение до 10% диалкиловых (C_1-C_4) эфиров дихлормалеиновой кислоты при полимеризации винилиденхлорида придает высокую пластичность получаемым полимерам. Аллиловые эфиры дихлормалеиновой кислоты (80-95%) при сополимеризации с N-винилпирролидоном (5-20%) образуют синтетические смолы с высокой адгезией к стекловолкну, их применяют для изготовления высококачественных слоистых пластиков.

В состав большинства ударопрочных химически стойких самозатухающих композиций, пригодных для изготовления литых изделий, защитных покрытий, слоистых пластиков, используемых в строительстве, судостроении, автомобилестроении, входят полиэфиры, получаемые конденсацией ангидридов ненасыщенных кислот, в том числе в значительной степени и дихлормалеиновой, с гликолями.

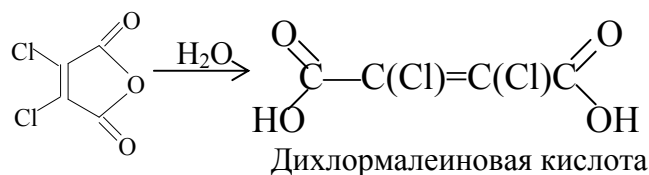
Дихлормалеиновый ангидрид – твердое кристаллическое вещество белого цвета, т. пл. 393 К, т. кип. 403 К.

10.5.1. Получение дихлормалеиновой кислоты и ее ангидрида

Дихлормалеиновая кислота может быть получена непосредственным хлорированием малеинового ангидрида газообразным хлором в присутствии катализаторов хлорирования - порошкообразного железа при 403 К и $FeCl_3$ при 453 К с выходом дихлормалеинового ангидрида ~80%:



При растворении в воде дихлормалеиновый ангидрид переходит в дихлормалеиновую кислоту:



10.5.2. Получение дихлорфумаровой кислоты и ее ангидрида

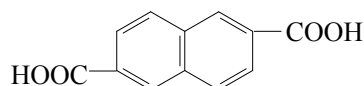
Дихлорфумаровая кислота с выходом 50% может быть получена нагреванием винной кислоты с PCl_5 .

Хлорированием динитрила янтарной кислоты получают смесь динитрилов дихлормалеиновой и дихлорфумаровой кислот, при фракционировании которых можно выделить ~20% динитрила дихлорфумаровой кислоты.

Хлорангидрид дихлорфумаровой кислоты образуется в качестве побочного продукта при фотодимеризации дихлорацетилхлорида в хлорангидрид тетрахлорянтарной кислоты.

10.6. НАФТАЛИН-2,6-ДИКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА

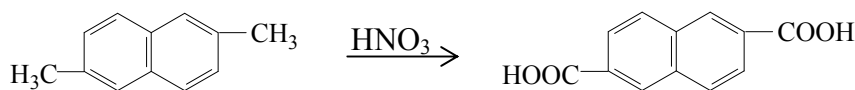
Нафталин-2,6-дикарбоновая кислота



может быть использована самостоятельно или в смеси с метилнафтойными кислотами для получения полиэфиров, отличающихся большой твердостью и хорошей адгезией. В качестве спиртовых компонентов при получении полиэфиров используют бутиленгликоль-1,4 и глицерин.

К числу перспективных для промышленного использования методов получения нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты можно отнести окисление диалкил- или других 2,6-производных нафталина и термokatалитическое превращение щелочных солей более доступных нафталинкарбоновых кислот.

Одним из путей получения нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты является окисление 2,6-диметилнафталина:



Сырьем для получения 2,6-диметилнафталина могут служить соответствующие фракции коксохимических смол и продуктов переработки нефти. Для выделения 2,6-диметилнафталина из коксохимической смолы сначала извлека-

ют широкую фракцию, выкипающую в пределах 523-553 К, из которой удаляют индол и дифенил, после чего ее подвергают дистилляции с выделением более узкой фракции – 531-541 К. Эту фракцию направляют на повторную дистилляцию с выделением фракции 533-536 К, из которой после перекристаллизации и центрифугирования извлекают технический 2,6-диметилнафталин с температурой кристаллизации 363-368 К.

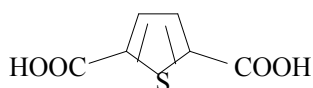
По другому способу для синтеза нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты используются более разнообразные и доступные источники сырья. В качестве исходных соединений в процессе термокаталитического превращения могут применяться соли 1-, 2-нафтойных кислот, смесь нафталинмоно- и нафталиндикарбоновых кислот, нафталевого ангидрида и т.д.

В свою очередь, продукты, необходимые для синтеза нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты, могут быть получены на основе монометилнафталинов и аценафтена, содержащихся в смолах коксования углей или газойлях каталитического крекинга.

Поскольку условия изомеризации и диспропорционирования щелочных солей нафталинкарбоновых кислот незначительно отличаются от условия превращения солей бензолкарбоновых кислот, то для осуществления этих реакций могут быть использованы те же самые реакционные аппараты и технологические приемы. Например, смесь нафталевого ангидрида, карбоната калия, иодида кадмия и нафталина в соотношении 1:1:0,1:2 нагревают до 723-733 К во вращающейся шаровой мельнице под давлением CO_2 1,0 МПа. Охлажденный продукт реакции в виде порошка для растворения в воде подают элеватором в экстрактор с мешалкой. Нерастворимые примеси отделяют на фильтре, а фильтрат обрабатывают серной кислотой при 353-363 К. Осадок трудно растворимой нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты отфильтровывают и промывают водой.

10.7. ТИОФЕН-2,5-ДИКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА

Тиофен-2,5-дикарбоновая кислота



является мономером для получения электропроводящих полимеров.

Тиофен-2,5-дикарбоновая кислота может быть получена из тиофена через его металлорганическое производное, окислением природного антибиотика "юнипаль", на основе адипиновой кислоты или 2-метилтиофен-5-монокарбоновой кислоты. Все эти методы многостадийны и трудоемки.

Одним из путей промышленного производства этой кислоты является каталитическое диспропорционирование калиевой соли тиофен-2-карбоновой ки-

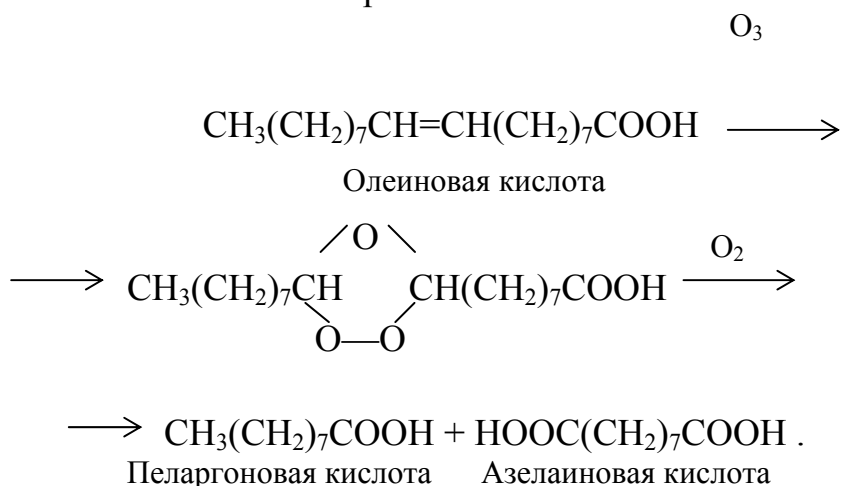
слоты, которая получается нейтрализацией продукта окисления 2-метилтиофена, получаемого, в свою очередь, из пиперилена и сероводорода.

10.8. АЗЕЛАИНОВАЯ КИСЛОТА

Полиэфиры на основе азелаиновой кислоты
 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

и этиленгликоля применяют при изготовлении бензо- и маслостойких трубопроводов, шлангов, электрошнуров. Дибутил-, диизобутил-, ди(2-этилбутил)-, диизооктил- и ди-(2-этилгексил)азелаинаты используют в качестве морозостойких пластификаторов поливинилхлорида, эфиров целлюлозы, каучуков.

В промышленности азелаиновую кислоту получают из олеиновой или линолевой кислоты озонлизом, а также окислением азотной кислотой или другими окислителями. В процессе озонлиза при комнатной температуре и атмосферном давлении образуется озонид, подвергающийся при 348-393 К термоокислительному разложению в среде монокарбоновой кислоты с образованием азелаиновой кислоты и пеларгоновой кислот:



При окислении кислородом продуктов озонлиза олеиновой кислоты в уксусной кислоте при 330-370 К в качестве катализатора применяют ацетат марганца.

Азелаиновую кислоту впервые выделил Лорен в 1837 г. из продуктов окисления олеиновой кислоты азотной кислотой. На этой реакции и был основан один из первых способов получения азелаиновой кислоты. К сожалению, наряду с основным продуктом при этом образуется большое число короткоцепных фрагментов, поэтому выделение азелаиновой кислоты в таком процессе сопряжено со значительными трудностями.

10.9. ДИОЛЫ

10.9.1. Получение этиленгликоля

Этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ – бесцветная вязкая гигроскопическая жидкость с т. кип. 470,6 К. Смешивается во всех отношениях с водой, различными спиртами, ацетоном, глицерином, не растворяется в ароматических углеводородах, хлороформе, сероуглероде и др.

Этиленгликоль (около половины его мирового производства) используют для получения синтетических полиэфирных волокон и пленок. Его применяют также в производстве полиуретанов, алкидных смол, в текстильной промышленности и др. Около 40% производимого этиленгликоля применяют в производстве антифризов.

Основным промышленным способом получения этиленгликоля является гидратация этиленоксида.

Гидратация этиленоксида

Гидратация этиленоксида является экзотермической реакцией:



Процесс получения этиленоксида включает следующие стадии:

- гидратация этиленоксида;
- нейтрализация кислого катализатора;
- перегонка и ректификация гликоля.

Гидратацию этиленгликоля водой проводят при 423-473 К, 1,5-2,0 МПа и соотношении вода:этиленоксид, равном 20:1. Большой избыток воды необходим для того, чтобы минимизировать образование при гидратации нежелательных полигликолей. В табл. 10.3 приведен состав продуктов гидратации этиленоксида в зависимости от соотношения этиленоксида и воды.

Для ускорения процесса гидратации можно использовать кислый катализатор, например серную кислоту. В этом случае после реакции ее нейтрализуют содой или щелочью. При времени пребывания реакционной смеси в условиях реакции в течении 1 ч достигается селективность по этиленгликолю ~90%, выход диэтиленгликоля составляет ~10% и триэтиленгликоля – 0,5%.

Водный раствор гликолей концентрируется в каскаде выпарных аппаратов, работающих при уменьшающемся давлении от первого к последнему ап

Таблица 10.3

**Влияние соотношения вода:этиленоксид
на состав продуктов гидратации этиленоксида**

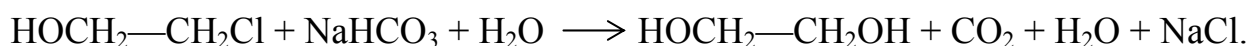
Соотношение вода: этиленоксид, моли	Содержание, % (в расчете на этиленоксид)				
	этилен- гликоль	диэтилен- гликоль	триэтилен- гликоль	тетраэтилен- гликоль	высшие полигликоли
10,5	82,3	12,7	0	0	0
7,9	77,5	17,5	0	0	0
6,66	76,5	18,5	0	0	0
4,2	65,7	27,0	2,3	0	0
2,64	51,6	33,0	10,3	0	0
2,10	47,2	34,5	13,0	0,3	0
1,40	35,0	33,0	19,2	5,7	2,1
0,61	15,7	26,0	19,8	19,0	14,5

Пр и м е ч н и е : Остальные продукты не идентифицированы.

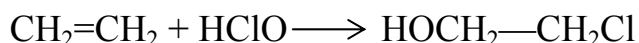
парату от (0,6 МПа до 0,01 Мпа). Гликоли получают удалением воды в колонне, работающей под вакуумом. Далее гликоли разделяют в нескольких колоннах.

Другие методы получения этиленгликоля

Первое промышленное производство этиленгликоля основывалось на гидролизе этиленхлоргидрина водным раствором гидрокарбоната натрия:

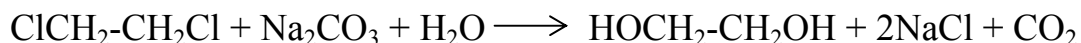


Хлоргидрин, в свою очередь, получали взаимодействием этилена и хлорноватистой кислоты:



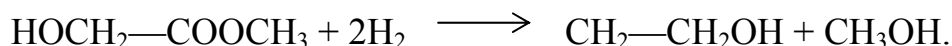
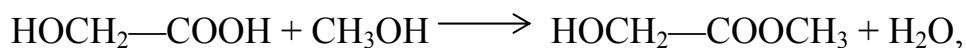
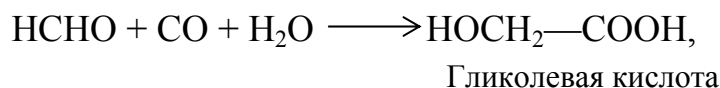
Однако в настоящее время этот способ в промышленности не используется.

По другому способу гидролиз дихлорэтана проводили водным раствором соды при 473 К и 10 МПа:



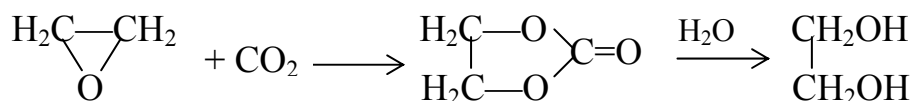
В настоящее время этот способ также не применяется.

Фирма "Дюпон" разработала и длительное время осуществляла промышленное производство этиленгликоля карбонилированием формальдегида до гликолевой кислоты с ее последующими этерификацией и гидрированием:



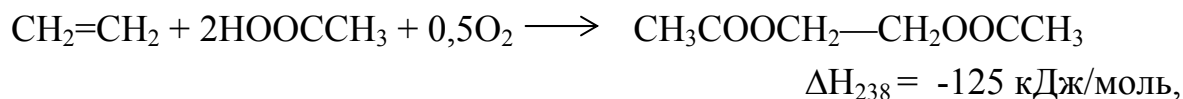
Способ в настоящее время не используется, за исключением стадии получения гликолевой кислоты, которая производится в незначительных количествах.

Этиленгликоль может быть получен карбоксилированием этиленоксида диоксидом углерода при 353-373 К и 2-5 МПа в присутствии в качестве катализатора галогенидов щелочных металлов или аминов с последующей гидратацией образующегося этиленкарбоната:

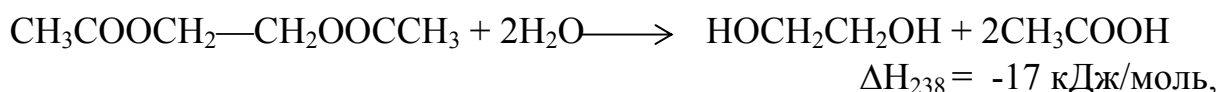


Выход этиленгликоля составляет свыше 95%.

В промышленном масштабе разработан процесс ацетоксилирования этилена в диацетат гликоля в присутствии в качестве катализатора хлоридов палладия и лития, а также нитратов железа, никеля:

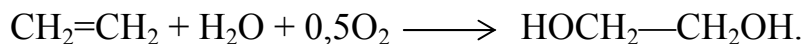


который далее гидролизуют до этиленгликоля с селективностью свыше 98%:



Процессы ацетоксилирования этилена разработаны фирмами "Халкон Интернейшнл", "Дюпон", "Селаниз", "АйСиАй", "Кураре". Недостаток метода – высокая коррозионность среды, трудность отделения катализатора, необходимость регенерации катализатора.

Разработан также промышленный одностадийный способ получения этиленгликоля из этилена:



В качестве катализаторов различные фирмы используют соли таллия, иодид меди, нитрат палладия.

Фирма "Юнион карбайд" разработала и реализовала процесс прямого превращения синтез-газа в этиленгликоль в присутствии комплексов карбонила родия в качестве катализатора при 403 К и давлении свыше 100 МПа.

В дальнейшем удалось значительно повысить эффективность процесса и понизить температуру реакции.

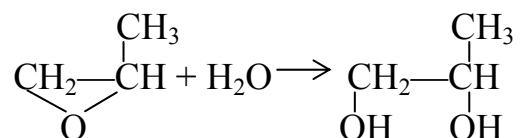
10.9.2. Получение пропандиола-1,2

Пропандиол-1,2 (пропиленгликоль-1,2; 1,2-дигидроксипропан) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ представляет собой бесцветную вязкую гигроскопичную жидкость без запаха с т. пл. 213 К, т. кип. 462 К. Растворяется в воде, диэтиловом эфире, одноатомных спиртах, карбоновых кислотах, альдегидах, аминах и др.

Пропиленгликоль-1,2 применяют для получения ненасыщенных полиэфирных смол, эластичных полиуретанов, алкидных смол, а также в фармацевтической, пищевой, парфюмерной промышленности и др. Наиболее крупным потребителем полипропиленгликоля является производство полиэфирных смол, отличающихся легкостью и прочностью. Практически полное отсутствие токсических свойств позволяет применять пропиленгликоль и полипропиленгликоль в пищевой, парфюмерной, фармацевтической промышленности.

Гидратация пропиленоксида

Основным промышленным способом получения пропиленгликоля является гидратация пропиленоксида в жидкой фазе при мольном соотношении вода:пропиленоксид, равном ~ 15, при 443-473 К и 2 МПа в отсутствие катализатора с селективностью 80-85% по отношению к оксиду:



Помимо целевого продукта образуются значительные количества ди- и трипропиленгликолей. Селективность по монопропиленгликолю зависит от отношения вода:пропиленоксид на стадии гидратации: при увеличении этого отно-

шения от 5 до 25 содержание монопропиленгликоля в смеси продуктов реакции возрастает с 63 до 91%.

Гидратацию осуществляют в непрерывном режиме в реакторе трубчатого типа с рубашкой для отвода тепла реакции, продолжительность пребывания реакционной смеси в реакторе гидратации при температуре ~473 К и 1,5 МПа составляет 30 мин. В качестве катализатора гидратации могут быть использованы соединения фосфора и азота.

Каталитическую гидратацию пропиленоксида проводят в присутствии небольших количеств щелочи или серной кислоты при 423-453 К и 1,5-1,8 МПа. Содержание дипропиленгликоля и полигликолей не превышает 1,5-2,0%.

Главным недостатком промышленных методов получения пропиленгликоля гидратацией пропиленоксида является получение целевого продукта в виде очень разбавленных водных растворов, в связи с чем в схему процесса приходится включать дорогостоящую стадию выпаривания воды.

Большие перспективы имеет использование гетерогенных ионообменных катализаторов. Например, фирма "Тексако" разработала гетерогенные катализаторы в виде частично нейтрализованной амином сульфокислотной ионообменной смолы. Процесс гидратации проводят при 373-398 К, 1,5-2,5 МПа и мольном отношении вода:пропиленоксид, равном 2-2,5.

Одним из направлений повышения эффективности процесса является разработка высокоселективного способа гидратации при низком соотношении вода:пропиленоксид. Этому благоприятствует введение в реакционную смесь диоксида углерода. При проведении гидратации пропиленоксида в присутствии CO_2 при 353-393 К первоначально образуется пропиленкарбонат, который затем разлагается до пропиленгликоля. В связи с тем, что образование пропиленкарбоната протекает с значительно большей скоростью, чем гидратация пропиленоксида, общая селективность процесса в присутствии CO_2 возрастает.

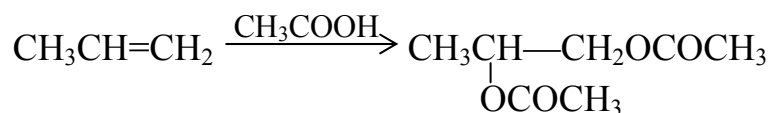


Например, когда в качестве катализатора применяют четвертичные фосфониевые соли и CO_2 (в пределах 0,1-0,5 моль на 1 моль исходного пропиленоксида) при $\sim 423 \text{ K}$, 3-4 МПа и степени конверсии пропиленоксида, близкой к 100%, удается достигнуть селективности по монопропиленгликолю 95-97%.

Другие методы синтеза пропандиола-1,2

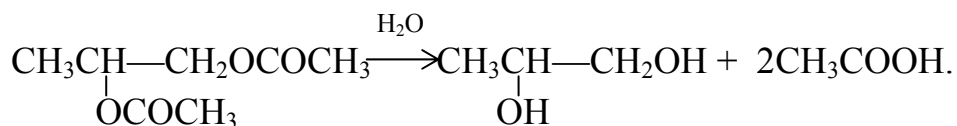
Фирма "Халкон" разработала двухстадийный процесс получения 1,2-пропиленгликоля ацетоксилированием пропилена уксусной кислотой в присутствии кислорода.

На первой стадии пропилен в присутствии уксусной кислоты и кислорода с использованием в качестве катализатора оксида теллура и карбоната калия при 443 К превращается в диацетат пропиленгликоля:



Селективность по диацетату пропиленгликоля достигает 92% при конверсии пропилена 98,5%.

На второй стадии диацетат гидролизуется в пропиленгликоль при 363 К и давлении 0,5 МПа в присутствии кислого катализатора:

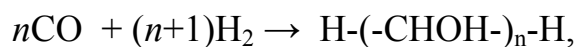


Мольный выход пропиленгликоля на пропилен составляет $\sim 88\%$.

Очень интересны методы, в которых каталитическое окисление пропилена кислородом (чаще кислородом воздуха) осуществляется в воде; которая служит как растворителем, так и одним из реагентов. Это обеспечивает немедленную гидратацию образующегося пропиленоксида. Так, в процессе, разработанном фирмой "АйСиАй", реакция протекает в водном растворе, содержащем в качестве катализатора ионы меди и железа, а также некоторое количество растворенного CO_2 . Процесс осуществляют при 383-453 К и 0,1-5,0 МПа.

Окисление можно проводить и в отсутствие кислорода, например при использовании в качестве источника кислорода тетраоксида осмия.

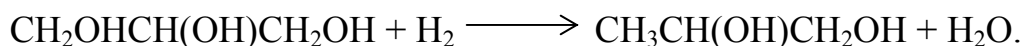
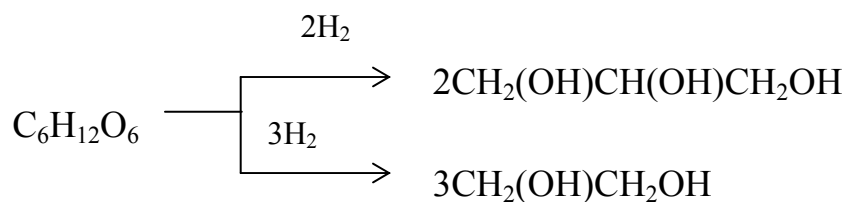
Пропиленгликоль может быть получен также на основе синтез-газа. Процесс образования многоатомных спиртов из синтез-газа протекает согласно уравнению:



где $n > 1$.

Синтез гликоля проводят в жидкой фазе в среде органического растворителя при температуре 373-650 К и 3,5-350 МПа. Наибольшей активностью обладают катализаторы на основе карбонильных кластеров родия. Применяют также и рутениевые катализаторы, которые, хотя и менее активны, однако не так дороги, как родиевые.

Замена ископаемых углеводородов биомассой (древесина, хлопковая шелуха и др.) может обеспечить химическую промышленность дешевым сырьем. Основные компоненты биомассы - моносахариды (например, глюкоза, ксилит и прочие) - могут быть превращены в простые полиспирты: этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин. Таким образом, пропиленгликоль как составную часть реакционной смеси, содержащей помимо пропиленгликоля глицерин, этиленгликоль и небольшое количество других продуктов, можно получить взаимодействием моносахаридов с водородом в присутствии катализатора по схеме:



Соотношение образующихся продуктов зависит от условий процесса.

10.9.3. Получение бутандиола-1,4

Бутандиол-1,4 (бутиленгликоль-1,4) $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ представляет собой бесцветную вязкую низколетучую жидкость сладковатого вкуса с т. пл. 293,2 К, т. кип. 501 К. Хорошо растворяется в воде, спиртах, ацетоне. Бутандиол широко применяется в производстве полиэфиров (сополимеров с терефталевой кислотой), полиуретанов, пластификаторов для термопластов, γ -бутиролактона и др.

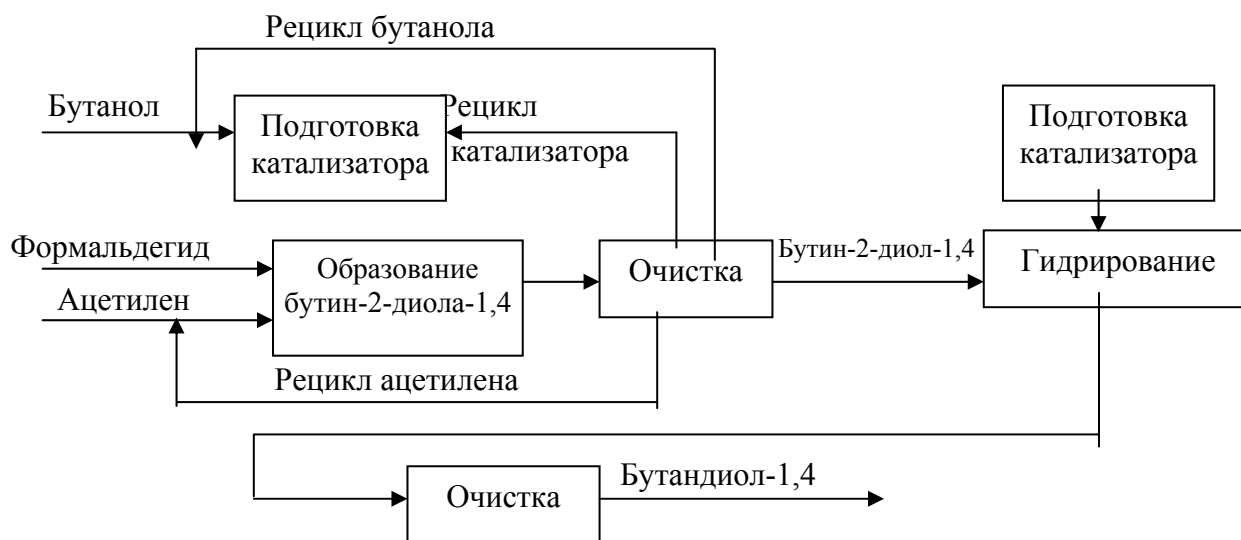
Основным промышленным способом получения бутандиола-1,4 является синтез из ацетилена и формальдегида, который был разработан В. Реппе в Германии во время Второй мировой войны для получения бутадиена дегидратацией бутандиола-1,4.

Синтез бутандиола-1,4 из ацетилена и формальдегида

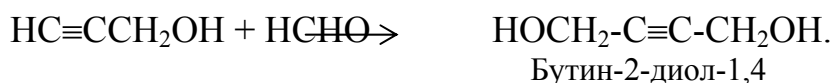
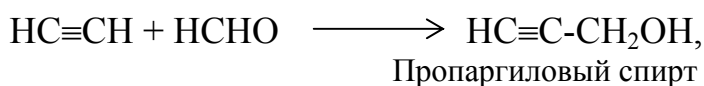
Метод Реппе, основанный на конденсации ацетилена и формальдегида, включает стадии образования бутин-2-диола-1,4 и гидрирования бутиндиола в бутандиол.

Блок-схема производства бутандиола-1,4 конденсацией ацетилена и формальдегида представлена ниже (схема 10.2).

Схема 10.2



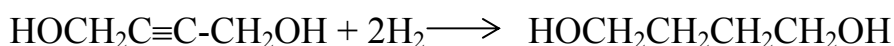
Этинилирование формальдегида. Процесс включает взаимодействие ацетилена и формальдегида в присутствии в качестве катализатора ацетиленеда меди, нанесенного на магнийсиликат. Основным продуктом реакции является бутин-2-диол-1,4, а в качестве побочного продукта образуется небольшое количество пропаргилового спирта (2-пропинол-1) – продукта конденсации ацетилена и одной молекулы формальдегида:



Высокая активность катализатора в целевой реакции позволяет избежать нежелательного образования полимера ацетилена - купрена. Реакцию проводят при атмосферном давлении и ~368 К в непрерывном реакторе. Свежий и рециркулируемый ацетилен вводят под давлением в реактор одновременно с разбавителем – азотом. Эта смесь проходит через водный раствор формальдегида. Не-

прореагировавший ацетилен и азот непрерывно удаляются и перед рециклом компримируются. Продукты реакции отводят из верхней части реактора в жидком виде, и их основное количество поступает на центрифугу, где отделяют катализатор, который затем возвращают в реактор вместе со свежим формалином. Бутиндиол в виде 35%-ного водного раствора выделяют ректификацией.

Гидрирование бутин-2-диола-1,4. Процесс гидрирования бутин-2-диола-1,4 с образованием бутандиола



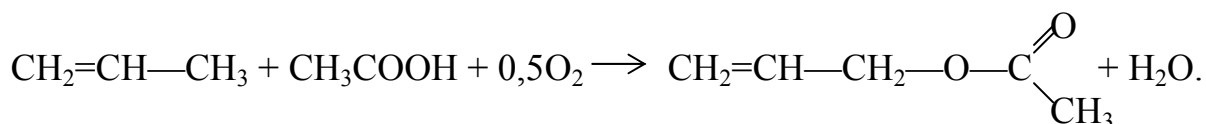
осложнен протеканием побочных реакций гидрогенолиза и дегидратации, приводящих к образованию фурана, гидроксималяного ангидрида и ненасыщенных соединений.

Гидрирование проводят в два этапа. Первый этап осуществляется в реакторе с мешалкой при 323-333 К и 1,4-2,0 МПа в присутствии никеля Ренея и ацетата меди. Полученная реакционная смесь, содержащая бутандиол, гидроксималяный альдегид и ненасыщенные соединения, направляется во второй реактор, заполненный стационарным слоем катализатора. Процесс протекает при 393-413 К и 14-20 МПа. Катализатор включает никель, медь и марганец, нанесенные на оксид алюминия в соотношении (по массе) 15:78:0,5. Бутандиол выделяют ректификацией.

Синтез бутандиола-1,4 из пропилена

Разработаны различные способы получения бутандиола-1,4 на основе пропилена. В большинстве из них промежуточным продуктом является аллиловый спирт или аллилацетат.

Процесс "Дженерал Электрик". На первой стадии процесса происходит парофазное окислительное ацетоксилирование пропилена до аллилацетата:



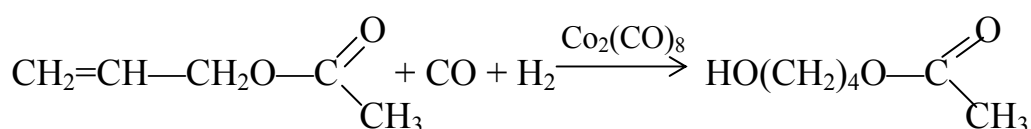
Ацетоксилирование пропилена можно проводить как в жидкой, так и в газовой фазах, однако опыт эксплуатации жидкофазных установок показал, что сильная коррозия аппаратуры, вызванная действием катализаторного раствора и уксусной кислоты, делает такой вариант процесса неэффективным. Поэтому в 1960-1970-х годах от него отказались.

Процесс газофазного ацетоксилирования пропилена до аллилацетата как самостоятельный способ для получения на основе аллилацетата аллилового

спирта, глицидола, эпихлоргидрина, бутандиола-1,4, тетрагидрофурана был разработан ВНИИОС (СССР). По этому способу газофазное ацетоксилирование пропилена осуществляют при 453-473 К и 0,7-0,8 МПа.

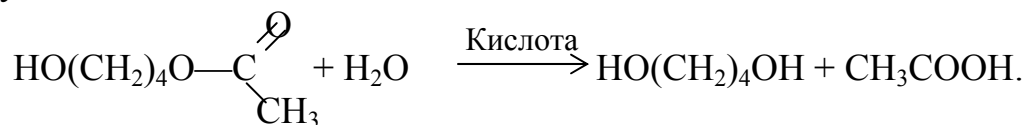
Нижний предел температуры процесса определяется минимальной температурой газообразного состояния уксусной кислоты в смеси с пропиленом при заданном давлении, верхний – значительным снижением селективности реакции за счет горения исходных продуктов и образования диоксида углерода. В качестве катализатора используется палладийвисмуткалиевая композиция, нанесенная на силикагель, которая обеспечивает высокую селективность и срок службы до 4000 ч.

Далее аллилацетат гидроформируют смесью оксида углерода и водорода до 4-ацетоксибутанола:

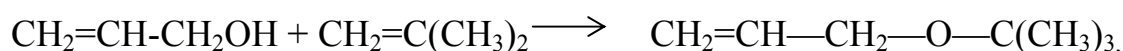


Гидроформилирование осуществляют в присутствии карбонилкобальтового катализатора при 398 К и 2,0 МПа. Одним из недостатков процесса гидроформилирования является образование смеси диолов.

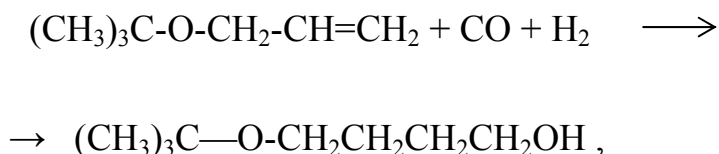
На последней стадии 4-ацетоксибутанол гидролизуют до бутандиола-1,4 и уксусной кислоты:



Процесс "Дэви - Дженерал Электрик". Этот процесс предполагает взаимодействие на первой стадии аллилового спирта с изобутиленом с образованием аллил-*трет*-бутилового эфира:

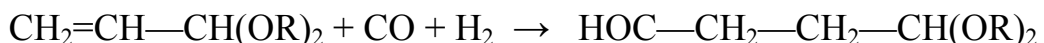
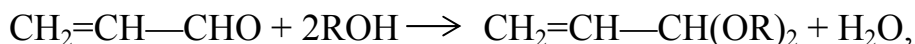


а также гидроформилирование, гидрирование и разложение аллил-*трет*-бутилового эфира на бутандиол и рециркулируемый изобутилен на второй стадии





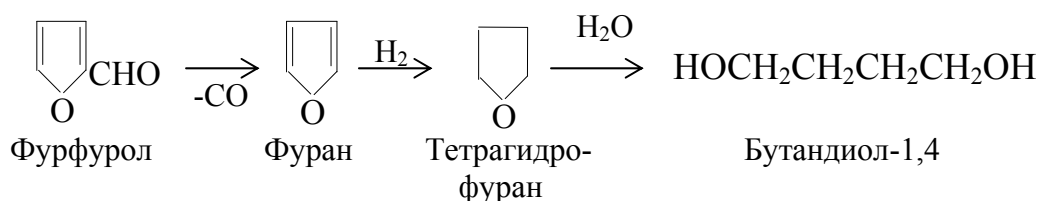
Процесс «БАСФ – Селаниз - Дюпон». Процесс заключается в предварительной защите альдегидной группы акролеина ацетилизацией спиртом с последующим гидроформилированием непредельного ацетала:



Полученный продукт далее гидролизуют и гидрируют в бутандиол-1,4.

Синтез бутандиола-1,4 на основе возобновляемого сырья (процесс фирмы "Квакер Оатс")

По этому процессу бутандиол-1,4 может быть синтезирован из фурфурола, который, в свою очередь, получают гидролизом растительного пентозансодержащего сырья – кукурузных початков, овсяной и рисовой шелухи, хлопковых коробочек и др.:



Синтез бутандиола-1,4 ацетоксилированием бутадиена (процесс фирмы "Мицубиси")

Процесс заключается в ацетоксилировании бутадиена с получением бутандиола-1,4 и состоит из следующих стадий:

- ацетоксилирование бутадиена в 1,4-диацетоксибутен-2;
- гидрирование 1,4-диацетоксибутена-2 в 1,4- диацетоксибутан;
- гидролиз 1,4-диацетоксибутана в бутандиол-1,4.

Ацетоксилирование бутадиена осуществляют в жидкой фазе при 353 К и 3 МПа в присутствии катализатора на основе палладия, нанесенного на активированный уголь. В реактор вводят бутадиен и уксусную кислоту вместе со сжатым воздухом. Катализатор готовят в отдельном аппарате, снабженном мешал

кой, в виде суспензии. Время контакта составляет ~ 2 ч, 1,4-диацетоксибутен-2 выделяют ректификацией.

Гидрирование проводят в реакторе с неподвижным слоем катализатора палладий на угле в два этапа: сначала при 333 К и затем при 383 К. Выход 1,4-диацетоксибутана составляет 94%.

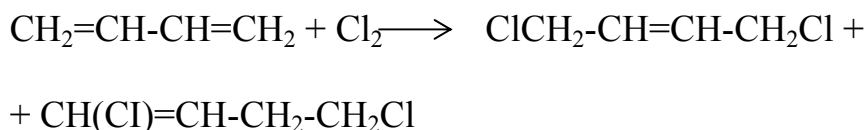
Гидролиз 1,4-диацетоксибутандиола протекает при 333 К и атмосферном давлении в присутствии ионообменных смол. Бутандиол-1,4 выделяют ректификацией.

Синтез бутандиола-1,4 через стадию хлорирования бутадиена (процесс фирмы "Тойо Сода")

Процесс заключается в получении бутандиола-1,4 через стадию хлорирования бутадиена и состоит из следующих стадий:

- получение 1,4-дихлорбутена-2;
- гидролиз 1,4-дихлорбутена-2;
- гидрирование бутендиола-1,4.

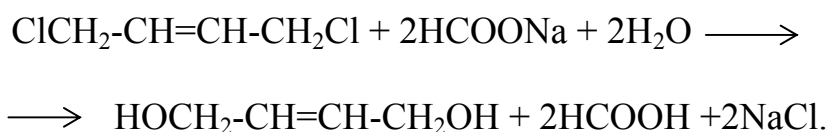
Хлорирование бутадиена протекает в газовой фазе при 523-573 К с образованием двух изомеров - 1,4-дихлорбутена-2 и 3,4-дихлорбутена-1:



$$\Delta H_{298} = -165 \text{ кДж/моль.}$$

В качестве побочных продуктов образуются три- и тетрахлорпроизводные. Во избежание получения большого количества полихлорированных соединений соотношение бутадиен:хлор поддерживают на уровне 6:1. В этих условиях селективность по дихлорпроизводным при полной конверсии по хлору достигает 95% при содержании 1,4-дихлорбутена-2 ~60%. Продукты разделяют ректификацией.

Для того, чтобы исключить протекание нежелательных реакций изомеризации и конденсации, гидролиз проводят не щелочью, а натриевой солью органической кислоты:



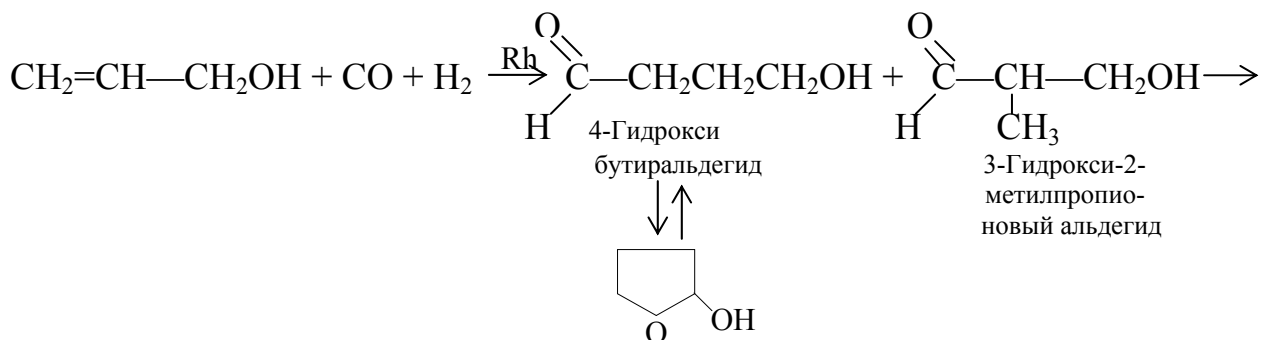
В реактор одновременно вводят 1,4-дихлорбутен-2, формиат натрия и щелочь для нейтрализации образующейся муравьиной кислоты. Реакцию осу-

ществляют при температуре кипения реакционной массы (383 К), за счет испарения которой отводится избыточное тепло. Целевой продукт выделяется дистилляцией.

Гидрирование бутендиола-1,4 осуществляют при 373 К и 3 МПа, на катализаторе никель Ренея.

Синтез бутандиола-1,4 через стадию гидроформилирования аллилового спирта (процесс фирмы "Кураре")

По этому процессу бутандиол-1,4 получают гидроформилированием аллилового спирта синтез-газом в присутствии родиевых катализаторов с образованием 4-гидроксипропиальдегида (который далее гидрируют до бутандиола-1,4 в присутствии никелевых катализаторов):



Наряду с линейным альдегидом, который изомеризуется в ходе реакции в 2-гидрокситетрагидрофуран, образуется изомерный продукт - 3-гидрокси-2-метилпропионовый альдегид, в результате гидрирования превращающийся в 2-метил-пропандиол-1,3.

Реакцию гидроформилирования аллилового спирта проводят в органическом растворителе в присутствии комплекса карбонила родия, нерастворимого в воде. Далее образовавшиеся продукты экстрагируют водой и жидкую смесь

разделяют на органическую фазу, содержащую катализатор, и водную фазу с растворенными продуктами реакции –альдегидами. Органический растворитель с катализатором рециркулируют с повторным использованием в реакции гидроформилирования без какой-либо активации. Водный раствор с продуктами гидроформилирования направляют на гидрирование. В этом процессе катализатором является комплекс родия преимущественно с трифенилфосфин-ом следующей формулы:



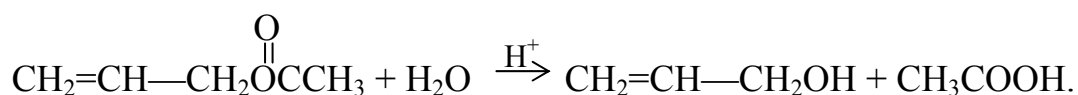
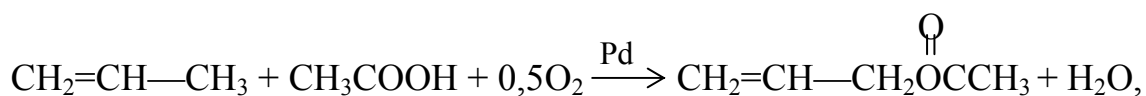
где L – фосфин, стибин или тризамещенный арсин, общей формулы YRR'R'', (здесь Y – атом фосфора, сурьмы или мышьяка, а R, R' и R'' равны или не равны между собой и представлены арильной группой, имеющей от C₆ до C₂₀, алкильной группой, имеющей от C₁ до C₁₂, или диаралкиламиновой группой, в которой аралкильная группа имеет от C₇ до C₂₄); X – атом водорода, электроотрицательная группа или анионный заместитель в свободном состоянии; m = 0, 1, 2, 3 или 4; n = 0, 1, 2, 3 или 4; q = 0, 1 или 3; r = 1 или 2, при условии, что m, n и q не равны нулю одновременно.

Скорость реакции и селективность зависят от общего давления синтез-газа, соотношения водорода и оксида углерода, концентрации родиевого комплекса, мольного соотношения PPh₃:Rh.

Процесс осуществляют при 323-343 К и 2,0-3,0 МПа с выходом 4-гидроксипропиальдегида ~ 90%.

Аллиловый спирт в настоящее время производят в основном путем изомеризации пропиленоксида, катализируемой кислотами. Его можно также получать восстановлением акролеина, гидролизом аллилхлорида или аллил-ацетата, которые, в свою очередь, синтезируют окислением, хлорированием или ацетоксилированием пропилена соответственно.

В настоящее время в промышленности (в России) аллилацетат получают окислительным ацетоксилированием пропилена в газовой фазе в присутствии палладиевого катализатора при 373-523 К и давлении несколько атмосфер:

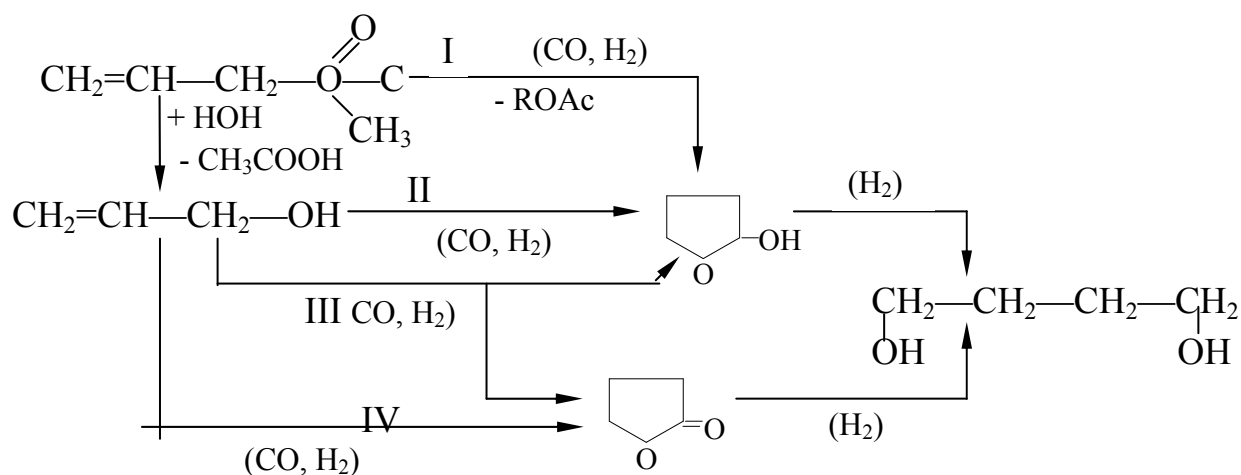


Процесс получения бутандиола-1,4 из пропилена через аллиловый спирт имеет ряд преимуществ по сравнению с другими процессами, в том числе и методом Реппе. Конкуренетоспособность этого способа сохранится даже при малом масштабе производства бутандиола-1,4 (примерно несколько тысяч тонн в

год), что обусловлено низкими капитальными вложениями.

Фирма "Арко" (США) и независимо от нее ВНИПИМ (В.П. Юрьев, В.В. Каверин) и ИНХС им. А.В. Топчиева РАН (Г.А.Корнеева, Е.В. Сливинский) разработали процесс получения бутандиола-1,4 одностадийным гидроформилированием аллилового спирта в присутствии гомогенного родийкарбонильного катализатора, модифицированного трифенилфосфином. Особенностью процесса являются водная экстракция продукта реакции и рецикл раствора каталитического комплекса. Процесс осуществляют при 353-373 К и 0,5-1,0 МПа.

По методу ИНХС бутандиол-1,4 и γ -бутиролактон можно получить гидроформилированием и карбонилированием аллилового спирта и гидроформилированием аллилацетата различными путями:



При этом используются различные каталитические системы:

I – ацетилацетонат родия $Rh(AcAc)_2(CO)_2$ в смеси с алкоголятом натрия $NaOR$ (эта система позволяет осуществить в мягких условиях гидроформилирование аллилацетата - в спиртовой среде - в 2-окситетрагидрофуран);

II – ацетилацетонат родия или трихлорид родия, модифицированные трифенилфосфином или этириолфосфитом;

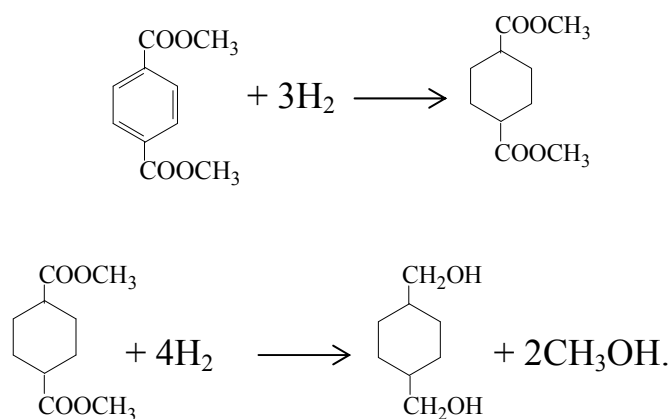
III – ацетилацетанат родия $Rh(AcAc)_2(CO)_2 + Al(AcAc)_3$;

IV - трихлорид родия $RhCl_3$, модифицированный полиэтиленимином.

10.9.4. Получение 1,4-дигидроксиметилциклогексана

Дигидроксиметилциклогексан применяют в производстве полиэфирных волокон, ненасыщенных полиэфиров и высококачественных покрытий, а также при синтезе некоторых полиуретанов. Однако его промышленное значение гораздо меньше, чем значение этиленгликоля и бутандиола.

Фирма "Тенесси Истман" осуществила промышленное производство 1,4-дигидроксиметилциклогексана из диметилтерефталата. Восстановление диметилтерефталата протекает в две стадии:



Реакцию проводят при 433-453 К под давлением 30-40 МПа в присутствии палладия на носителе. Селективность по насыщенному эфиру превышает 95%. Далее полупродукт направляют в реактор гидрогенолиза, в котором в присутствии хромита меди он превращается в дигидроксиметилциклогексан и метанол. Дигидроксиметилциклогексан содержит ~ 33% *цис*- и ~76% *транс*-изомера.

Глава 11

МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛИАМИДОВ

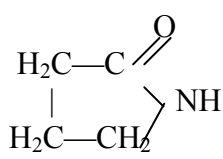
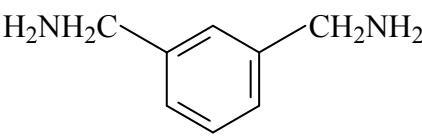
Полиамиды – высокомолекулярные гетероцепные соединения, содержащие в основной цепи макромолекулы повторяющиеся амидные группы –СО-NH–. К полиамидам относят продукты поликонденсации аминокислот или диаминов с дикарбоновыми кислотами или их хлорангидридами. Вместо поликонденсации аминокислот часто проводят полимеризацию их лактамов. Карбоцепные полиамиды с боковыми амидными группами, например полиакриламид, обычно к полиамидам не относят.

В настоящее время приняты цифровые обозначения полиамидов. Если полиамид синтезирован из аминокислоты или лактама, то цифра после слова «полиамид» обозначает число атомов углерода в звене полимера между амидными группами, включая карбонильный атом. Если полиамид получен поликонденсацией диамина с дикарбоновой кислотой, то ставятся две цифры. Первая цифра после названия обозначает число атомов углерода в исходном diamине, вторая – число атомов углерода в дикарбоновой кислоте. В случае полиамидов, содержащих циклические звенья, иногда в названии используются буквенные обозначения. Например, название "полиамид-6Т" обозначает полиамид на основе гексаметилендиамина и тетрагидрофуран-2,5-дипропионовой кислоты.

Благодаря высокой кристалличности, износостойкости, низкому коэффициенту трения, коррозионной стойкости, хорошим электроизоляционным свойствам полиамиды нашли широкое применение в самых различных областях. Их используют для изготовления волокон и тканей, а также в технических целях для изготовления роликов, опор трения, различных вращающихся деталей, например лопастей вентиляторов пропеллеров и крыльчаток насосов, разъемных корпусов промышленных станков, бытовых приборов и т.д. Но самое главное их применение – это выработка синтетических волокон и тканей.

Впервые один из наиболее известных полиамидов – полиамид-6,6 (полигексаметиленадипинамид, найлон-6,6) - был синтезирован У. Карозерсом в 1934 г. (фирма "Дюпон"). В 1939 г. на Всемирной выставке в Нью-Йорке и Чикагской ярмарке были впервые продемонстрированы женские чулки, изготовленные из нового полимера.

Ниже приведены наиболее распространенные полиамиды и соответствующие мономеры, из которых они получают.

Полиамид	Мономер	Структура мономера
Полиамид-4	Пирролидон	
Полиамид-5	Валеролактам	$\text{HN}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}$
Полиамид-6	Капролактам	$\text{HN}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}$
Полиамид-7	Аминоэнантовая кислота	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$
Полиамид-8	Каприлолактам	$\text{HN}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}$
Полиамид-9	Аминопеларгоновая кислота	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$
Полиамид-11	11-Аминоундекановая кислота	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$
Полиамид-12	Лауролактам	$\text{HN}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}$
Полиамид-6,6	<ul style="list-style-type: none"> Адипиновая кислота Гексаметилендиамин 	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
		$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$
Полиамид-6,9	<ul style="list-style-type: none"> Азелаиновая кислота Гексаметилендиамин 	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
		$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$
Полиамид-6,10	<ul style="list-style-type: none"> Себациновая кислота Гексаметилендиамин 	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$
		$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$
Полиамид-8,6	<ul style="list-style-type: none"> Адипиновая кислота <i>m</i>-Ксилилендиамин 	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
		

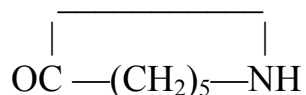
11.1. МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛИАМИДОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Наиболее распространенным промышленным полиамидом данной группы является поли-ε-капроамид (капрон, найлон-6), получаемый полимеризацией капролактама. Синтез капролактама осуществляют несколькими способами, исходя из фенола, циклогексана, бензола, толуола.

11.1.1. Получение капролактама

Методы синтеза капролактама

Капролактама (лактама ϵ -аминокапроновой кислоты)



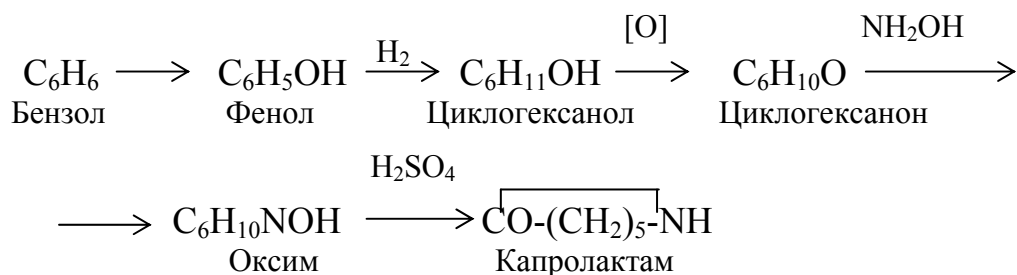
– белое кристаллическое вещество, т. пл. 342,2 К, т. кип. 535,5 К, при 343 К d_4 1,020. Капролактама хорошо растворим в воде, органических растворителях и в разбавленной серной кислоте.

Капролактама был впервые синтезирован О. Валлахом в 1899 г. из пимелиновой кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$. Интерес к капролактама возрос после того, как немецкий химик П. Шлак осуществил его полимеризацию и получил застывающие при охлаждении гибкие нити толщиной в доли миллиметра. Таким образом было найдено новое исходное вещество для получения полиамидных волокон, впервые синтезированных У. Карозерсом в 1935 г. на основе АГ-соли - производного адипиновой кислоты и гексаметилендиамина.

Полиамидное волокно на основе капролактама имеет различные фирменные названия – "капрон", "найлон 6", "перлон", "силон", "додерон" и др. Основные узлы первой технологической схемы синтеза капролактама разработаны в Германии, где в 1943 г. было организовано промышленное производство мощностью 3,5 тыс. т/год на основе фенола в качестве исходного реагента. На основе капролактама стали производить парашютный шелк и корд для авиационных шин.

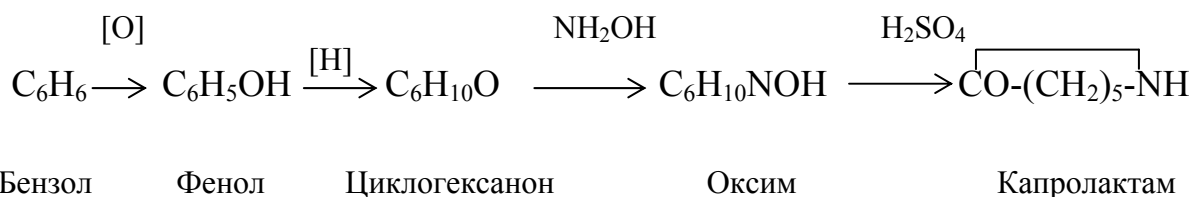
В настоящее время в промышленности реализованы семь вариантов производства капролактама, шесть из которых основаны на использовании бензола и один – толуола.

Фенольный метод. Фенольный метод получения капролактама был разработан в Германии во время Второй мировой войны. Метод включал следующие стадии:



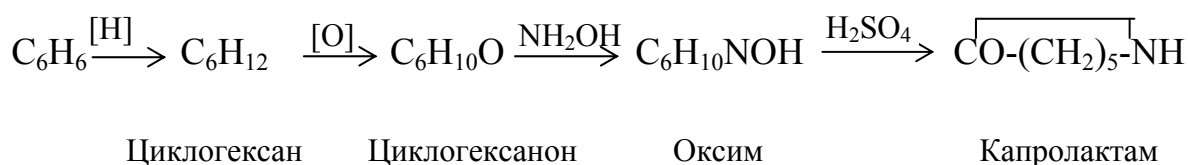
Интересный вариант фенольного процесса разработан фирмой "Эллайд Кемикал". Он отличается тем, что фенол гидрируют непосредственно до цикло

гексанона:



Эту стадию проводят при комнатной температуре (~293 К) и атмосферном давлении в присутствии азото-водородной смеси и палладированного угля в качестве катализатора. Дальнейшие стадии процесса не отличаются от обычного фенольного метода.

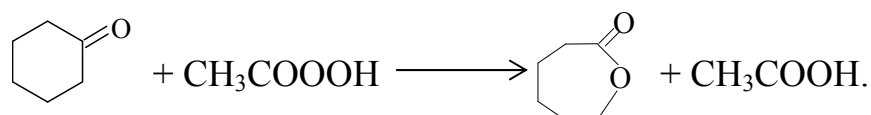
Циклогексановый метод. Варианты процесса разработаны в Советском Союзе и за рубежом. Процесс осуществляют в соответствии со схемой



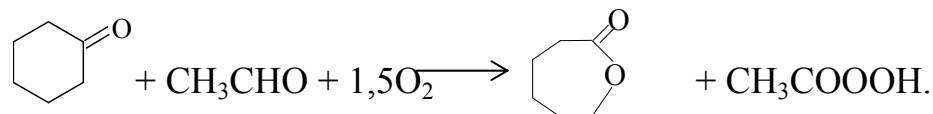
Особенность процесса заключается в стадии окисления циклогексана, которую проводят в жидкой фазе при температуре ~ 473 К и давлении 2-5 МПа в присутствии обычных катализаторов окисления, в частности растворимых солей кобальта.

Капролактоновый процесс фирмы "Юнион Карбайд"

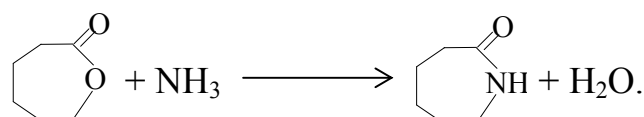
Фирма «Юнион Карбайд» (США) разработала и реализовала в промышленности процесс переработки циклогексанона в капролактамы через стадию окисления циклогексанона в капролактон надуксусной кислотой при 293-323 К и 0,5 МПа:



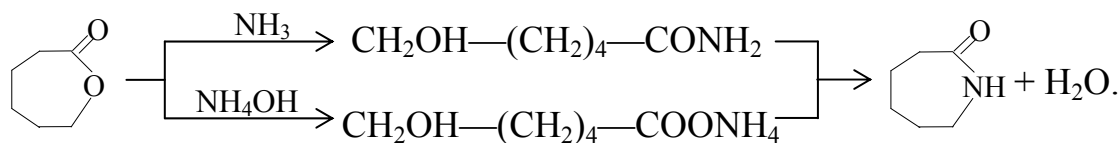
Целесообразно совмещать в одном аппарате получение надуксусной кислоты из ацетальдегида и окисление циклогексанона воздухом:



Полученный капролактон термическим путем или в присутствии катализатора на основе палладия обрабатывают аммиаком с образованием капролактама:



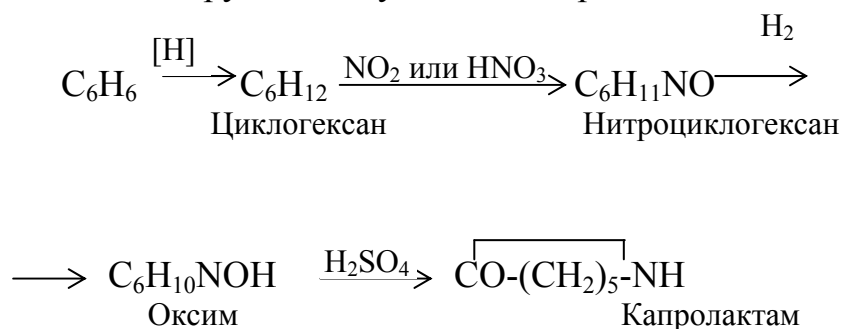
Реакцию проводят при 573-698 К и давлении до 20 МПа при степени конверсии не выше 30%. Амидирование капролактона в водноаммиачном растворе осуществляется в несколько стадий: на первой - получают амид и аммонийную соль гидроксикапроновой кислоты, а на второй - превращают эти производные гидроксикапроновой кислоты в капролактамы:



Дальнейшего развития этот метод пока не получил.

Нитроциклогексановый процесс фирмы "Дюпон"

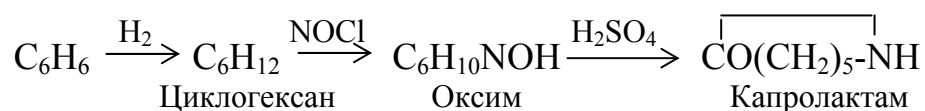
Циклогексан нитруют с получением нитроциклогексана согласно схеме



Реакцию проводят при ~ 573 К. Нитроциклогексан восстанавливают в циклогексаноноксим водородом при 423-443 К в присутствии в качестве катализатора оксидов серебра, цинка, хрома, или кальция. Далее процесс осуществляют обычным методом.

Процесс фотонитрозирования фирмы "Тойо Рейон"

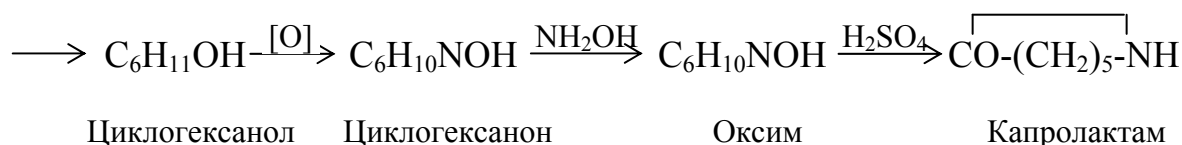
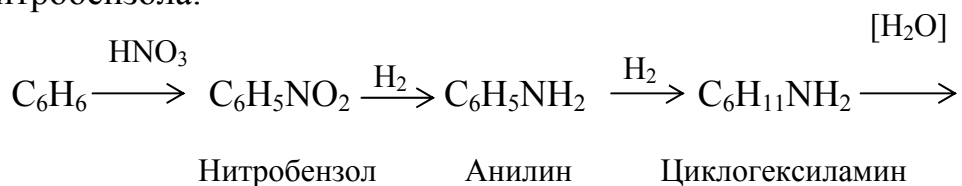
Процесс осуществляют согласно схеме



Газообразный хлорид водорода и хлористый нитрозил барботируют через слой циклогексана, в который погружена ртутная лампа (фотоинициирование).

Процесс фирмы «Байер»

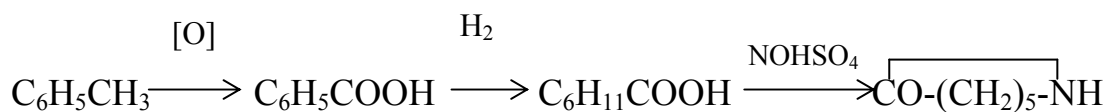
По этой схеме анилин получают обычным методом – восстановлением нитробензола:



Гидрирование анилина в циклогексиламин проводится на никельхромовом катализаторе при 433-523 К и 10,0-16,0 МПа. Гидролиз циклогексиламина осуществляют водяным паром на никельхромовом или медном катализаторе при атмосферном давлении и температуре 433 К. Циклогексанол далее превращается в капролактам обычным способом.

Процесс фирмы "СНИА Вискоза".

Процесс осуществляют согласно схеме



Толуол окисляют воздухом при 423-443 К в присутствии органических солей кобальта. Бензойную кислоту выделяют и гидрируют при температуре ~ 423 К и 1,0 МПа, в качестве катализатора применяют палладий на угле.

Как видно из приведенных схем, производство капролактама из фенола и циклогексана включает стадию получения циклогексанона.

Основные стадии синтеза капролактама

Получение циклогексанона из циклогексана. Окисление циклогексана является одним из основных способов получения циклогексанона.

Первым промежуточным продуктом окислительной схемы производства капролактама является циклогексан, который получается преимущественно гидрированием бензола.

Получение циклогексана. Гидрирование бензола в циклогексан является обратимой реакцией, сопровождающейся выделением значительного количества тепла:



Термодинамика и кинетика гидрирования бензола. С понижением температуры и повышением давления реакция сдвигается в сторону образования циклогексана.

Расчетные значения равновесной степени конверсии бензола в циклогексан при различных давлениях, температуре и мольном соотношении водорода к бензолу представлены на рис. 11.1.

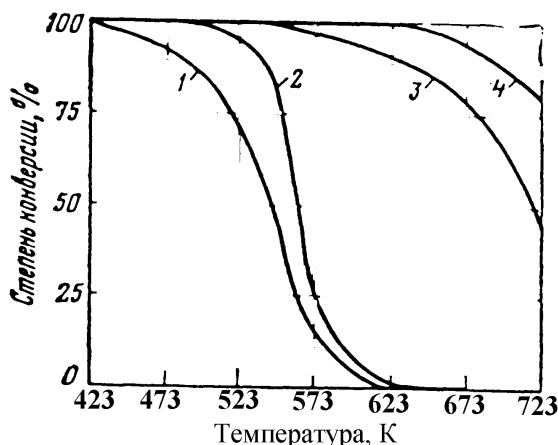


Рис. 11.1. Равновесные значения степени конверсии бензола в циклогексан при различных давлениях, температуре и соотношении $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6$
 1 - $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 = 3$, $P = 0,1$ МПа;
 2 - $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 > 3$, $P = 0,1$ МПа;
 3 - $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 = 3$, $P = 5$ МПа;
 4 - $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 > 3$, $P = 5$ МПа

Из приведенных данных видно, что при атмосферном давлении и температуре ниже 473 К процесс почти полностью сдвигается вправо (до циклогексана), а при температуре выше 623 К равновесие полностью сдвигается влево. Поэтому при использовании малоактивных катализаторов (например, сульфидных), когда температуру реакции необходимо повышать до 623-643 К, полного превращения бензола удастся достичь только при давлении ~ 30 МПа.

На рис. 11.2 показана зависимость скорости реакции в кинетической области от его парциального давления при различных температурах.

В температурном интервале до 373 К скорость реакции остается практически постоянной вплоть до степени конверсии 80%, что свидетельствует о нулевом порядке по бензолу в этой области. При степени конверсии выше 80% скорость реакции снижается с уменьшением парциального давления бензола, а порядок по бензолу становится больше нуля. При высоких температурах область отклонений от нулевого порядка по бензолу значительно расширяется, и при 458 К порядок реакции по бензолу составляет 0,5.

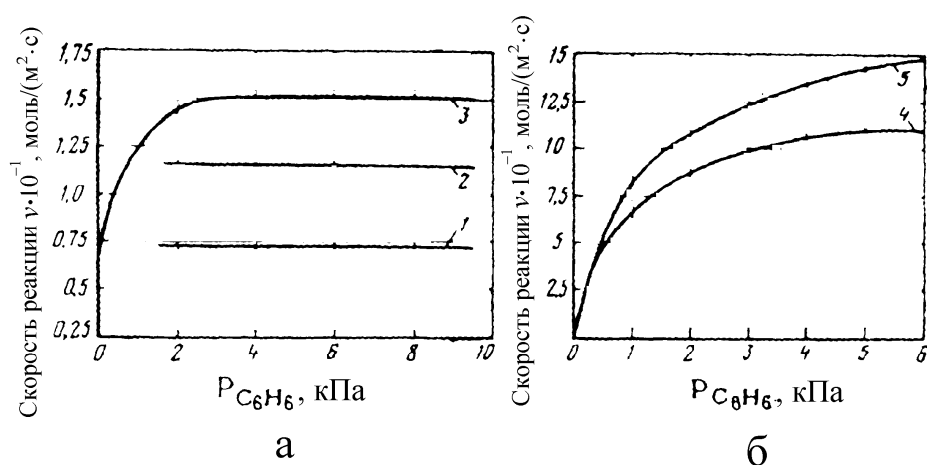


Рис. 11.2. Зависимость скорости гидрирования бензола при различных температурах от парциального давления бензола
Т, К: а) 1 - 358, 2 - 370, 3 - 378; б) 4 - 438, 5 - 458

По водороду порядок реакции при температурах до 373 К равен 0,5. С возрастанием температуры он повышается до 1,2, что связано с изменением адсорбционных характеристик катализатора. Продукт реакции - циклогексан - тормозит процесс лишь в небольшой степени. Значение кажущейся энергии активации процесса в кинетической области составляет ~ 50 кДж/моль.

Катализаторы гидрирования бензола. Еще в начале XX века П.Сабатье и Ж.Сандеран обнаружили, что бензол легко гидрируется в циклогексан в присутствии мелкодробленого никеля. Позже было показано, что для этой цели можно с успехом применять скелетный никель, никель на носителях и смешанные никелевые катализаторы. Можно использовать также палладий, молибден, вольфрам и рений.

Особую группу составляют сульфидные катализаторы, представляющие собой смешанные сульфиды никеля, молибдена, вольфрама и других металлов. Важным достоинством этих катализаторов является отсутствие у них чувствительности к примесям сернистых соединений в исходном бензоле.

Гидрирование бензола на никелевых катализаторах проводят при низких и средних давлениях (до 3 МПа) при температурах 423-473 К. В этих условиях достигается практически полное превращение бензола в циклогексан, причем без образования побочных продуктов. Однако ввиду высокой чувствительности никелевых катализаторов к примесям серы, ее содержание в исходном бензоле не должно превышать десятитысячных долей процента. Наиболее часто применяют никелевые катализаторы на носителях: кизельгуре, оксиде алюминия, оксиде хрома, оксиде магния, угле и др.

Используемый для гидрирования бензола никельхромовый катализатор состоит из металлического никеля или никелевой черни (не менее 48%), нанесенного на оксид хрома. При его контакте с воздухом происходит сильный разогрев катализатора. Гидрирование бензола на никельхромовом катализаторе осуществляют при 393-423 К, 2,0 - 6,0 МПа и объемной скорости по бензолу 0,5-2 ч⁻¹. В этих условиях содержание циклогексана в катализаторе составляет 99,9%.

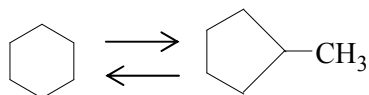
Никельхромовый катализатор, как и другие никелевые катализаторы, легко отравляется сернистыми соединениями.

В промышленности применяется также вольфрамникельсульфидный катализатор без носителя, приготовляемый осаждением основного карбоната никеля из растворов никелевых солей. Гидрирование проводят при 27-30 МПа и температуре до 653 К.

На платиновых катализаторах гидрирование бензола протекает при тех же условиях, что и на никелевых: температура 423-523 К, давление до 3 МПа, мольное соотношение газ:бензол, равное 8:1, причем в этих условиях достигается практически полная конверсия при селективности, близкой к 100%. Платиновый катализатор, содержащий 0,3% платины на оксиде алюминия, готовят пропиткой гранул носителя водным раствором платинохлористоводородной кислоты с последующей сушкой и прокаливанием. Катализатор не должен содержать хлора и фтора, которые способствуют реакции изомеризации.

Отравление платиновых катализаторов соединениями серы, в отличие от никелевых катализаторов, обратимо.

Сульфидные катализаторы, обладая значительно меньшей активностью по сравнению с никелевыми и платиновыми, требуют значительно более жестких условий гидрирования: давление ~ 30 МПа и температура 523-653 К при низких объемных скоростях по бензолу: $0,2-0,4$ ч⁻¹. В этих условиях возрастает скорость побочных реакций, в частности изомеризации циклогексана в метилциклопентан:



Принципиальная технологическая схема гидрирования бензола с применением трубчатого реактора представлена на рис.11.3.

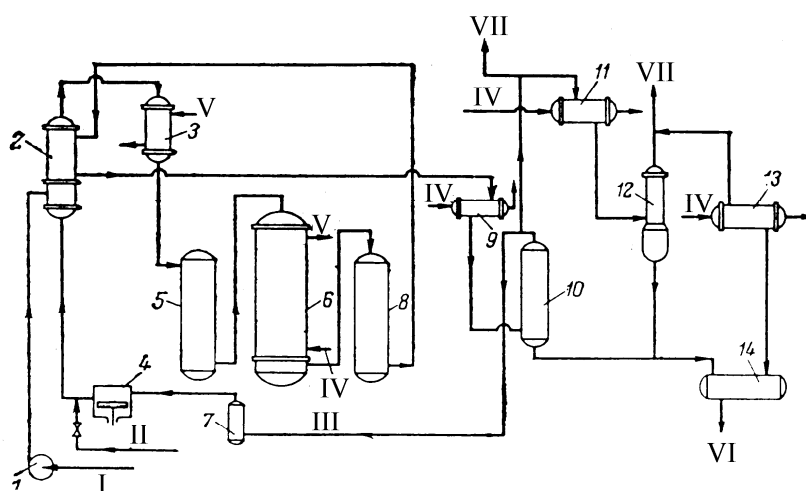


Рис. 11.3. Принципиальная технологическая схема гидрирования бензола

1 - насос; 2 - теплообменник; 3 - подогреватель; 4 - компрессор; 5 - колонна форконтакта; 6 - реактор трубчатый; 7 - сепаратор; 8 - колонный реактор; 9 - холодильник-конденсатор; 10, 12 - сепарационные колонны; 11, 13 - холодильники; 14 - сборник.

Потоки: I – бензол; II – водород; III – циркуляционный газ; IV – вода; V – пар; VI – циклогексан на очистку; VII - отходящие газы

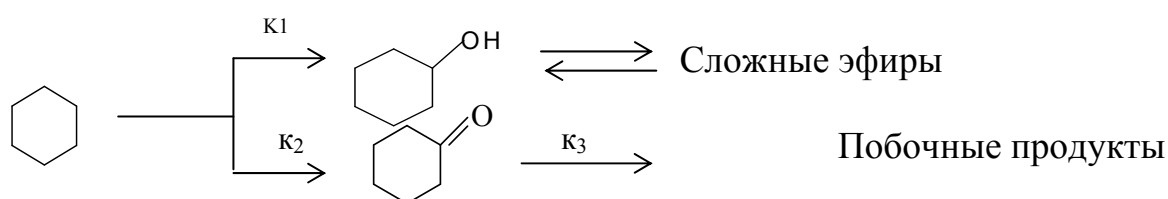
Бензол испаряется в трубном пространстве теплообменника 2, смешивается с циркуляционным газом и свежим водородом, нагревается в подогревателе 3 и поступает в колонну форконтакта 5, в которой на медьмагниевого катализаторе сырье очищается от сернистых соединений. Гидрирование бензола осуществляется в реакторах 6 и 8. В первый реактор загружают 40% катализатора и во второй - 60%. Во втором реакторе превращение бензола достигает 99,9%. Реакционная смесь из реактора 8 поступает на охлаждение в межтрубное пространство теплообменника 2 и далее в холодильник-конденсатор 9, из которого газожидкостная смесь при 308 К передается в сепарационную колонну 10, где

жидкий циклогексан отделяется от газа. Жидкий циклогексан из сепарационных колонн 10 и 12 поступает в сборник 14.

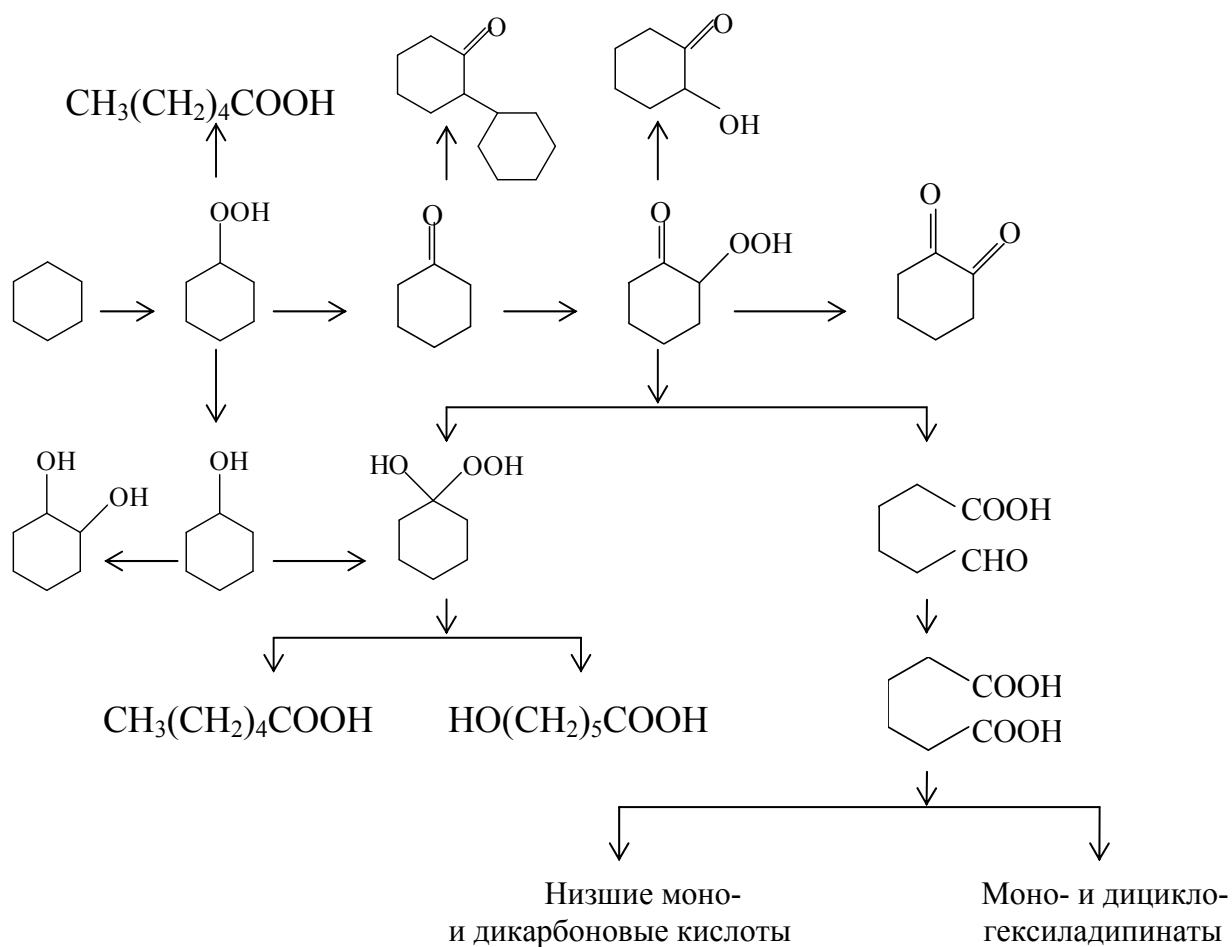
Окисление циклогексана. Жидкофазное окисление циклогексана является наиболее распространенным способом получения циклогексанола и циклогексанона - основных полупродуктов в синтезе капролактама.

Процесс протекает по радикальному механизму через образование и распад органических пероксидов.

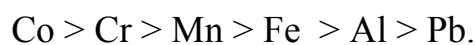
Упрощенная схема окисления циклогексана:



Более детально последовательность превращений продуктов при окислении циклоксана можно описать следующим образом:



В качестве катализаторов окисления циклогексана обычно применяют соли органических кислот с металлами переменной валентности. Каталитическая активность металлов переменной валентности при окислении циклогексана убывает в ряду:



В промышленности в основном применяют кобальтовые и марганцевые соли: нафтенаты, лауринаты, стеараты.

Окисление циклогексана проводят при различных температурах: от 403 до 473 К. Изменение давления в пределах 0,9-5 МПа при постоянной температуре практически не влияет на выход и состав продуктов.

Разработано несколько промышленных технологических схем окисления циклогексана, которые различаются условиями процесса, аппаратным оформлением, а также методами обработки реакционной смеси. Одной из первых в промышленности реализована технологическая схема, разработанная фирмой "Дюпон". Реакцию проводят при ~423 К, 1,7 МПа и времени пребывания в каждом реакторе 1 ч.

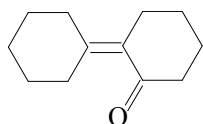
При степени конверсии 15-20% выход циклогексанона и циклогексанола составляет 60-70%, а суммарный выход продуктов, окисляемых далее азотной кислотой в адипиновую кислоту, достигает 80-85%.

В отечественной промышленности реализована технологическая схема окисления циклогексана в одноступенчатом реакторе барботажного типа. Окисление проводят в одну стадию при 418-423 К и давлении 1-2 МПа; в качестве катализатора применяют стеарат или нафтенат кобальта, растворенный в циклогексане. Время окисления составляет ~30 мин, а количество подаваемого воздуха - 40-60 м³ на 1 м³ циклогексана.

В результате жидкофазного окисления циклогексана получается смесь сложного состава, которая содержит значительные количества непрореагировавшего циклогексана. Последний необходимо выделить для возврата его на стадию окисления и получения чистых циклогексанона и циклогексанола.

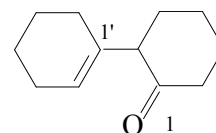
Выделение непрореагировавшего циклогексана, выделение и очистку циклогексанона и циклогексанола осуществляют ректификацией под вакуумом.

При разделении продуктов окисления циклогексана необходимо учитывать ограниченную термическую стойкость циклогексанона, который при нагревании в результате самоконденсации образует димеры:



2

или



1

2-Циклогексилиден-
циклогексанон-1

2-(1'-Циклогексенил)-
циклогексанон-1

В связи с этим степень термического воздействия на продукты, содержащие циклогексанон, в условиях разделения должна быть минимальной.

Органические кислоты, присутствующие в оксидате, обычно нейтрализуют водным раствором едкого натра при температуре ~ 338 К. Нейтрализацию, как правило, совмещают с процессом омыления сложных эфиров и проводят последовательно в нескольких реакторах. Затем разделяют водный слой, содержащий соли и частично нейтрализованный органический слой продуктов окисления. Одновременно с реакцией нейтрализации разлагают гидропероксид циклогексила, при этом получается дополнительное количество циклогексанона и циклогексанола. Непрореагировавший циклогексан выделяется ректификацией. Содержание циклогексанона и циклогексанола в дистилляте $\sim 0,15\%$. Циклогексан возвращают на стадию окисления, а оставшаяся смесь поступает на выделение циклогексанона и циклогексанола. Циклогексанол направляют далее на стадию дегидрирования.

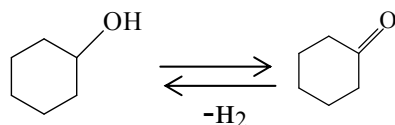
Получение циклогексанола и циклогексанона из фенола. Получение циклогексанона из фенола включает две стадии: гидрирование фенола в циклогексанол на никелевых катализаторах и последующее дегидрирование циклогексанола в циклогексан.

Реакция гидрирования фенола в циклогексанол сопровождается выделением тепла:



При температуре ниже 473 К равновесие реакции практически полностью сдвигается в сторону образования циклогексанола.

Циклогексанон является продуктом дегидрирования циклогексанола:

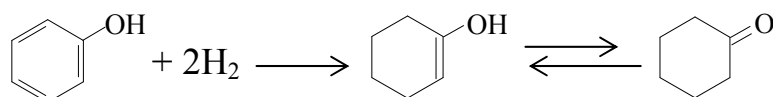


Разработаны различные варианты гидрирования фенола в жидкой фазе в присутствии суспендированного палладиевого катализатора (1-10% палладия на угле, оксиде алюминия). При 413 К и атмосферном давлении через 30 ч в продуктах реакции обнаруживается 79% циклогексанона, 1% циклогексанола и $\sim 20\%$ непрореагировавшего фенола.

Возможно также жидкофазное гидрирование фенола на катализаторе, содержащем 5% палладия на угле, промотированном едким натром. При 458 К достигнута 99,5%-ная степень конверсии фенола при селективности по циклогексанону 97,5%.

Скорость гидрирования циклогексанона на никеле на порядок выше скорости гидрирования фенола. В то же время на палладии соотношение скоростей реакции обратное. Этим и обуславливается различная селективность металлов: на никеле процесс протекает с образованием циклогексанола, а на палладии в основном образуется циклогексанон.

Различие в протекании реакции гидрирования фенола на никеле и палладии можно объяснить различным соотношением циклогексанона и его енольной формы, образующейся в качестве промежуточного соединения:



На палладии преимущественно образуется кетон, который легко десорбируется в газовую фазу. На никеле эта реакция идет через преимущественное образование енола, десорбция которого затруднена, вследствие чего он легко гидрируется в циклогексанол.

Для гидрирования фенола применяют преимущественно никелевые и палладиевые катализаторы.

Никелевые катализаторы представляют собой восстановленный металлический никель на носителях: оксидах алюминия, хрома и др. Природа носителя в данном случае не оказывает существенного влияния на активность катализатора.

Палладиевые катализаторы готовят нанесением поверхностного слоя палладия на различные носители: оксиды алюминия, кремния, уголь и т. д. Высокая дисперсность палладия в катализаторе достигается в результате пропитки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором хлорида палладия с последующим восстановлением водородом.

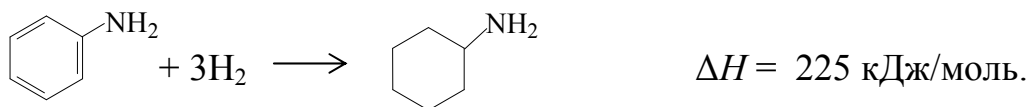
Циклогексанол получают в колоннах при давлении в верхней части колонны 4-6 кПа, температуре в кубе 433-443 К.

Гидрирование фенола на никельхромовом катализаторе осуществляют в паровой фазе при 403-423 К, давлении 1,5-2,5 МПа и скорости подачи сырья 0,15-0,2 ч⁻¹. Гидрирование фенола на никельхромовом катализаторе протекает с селективностью по циклогексанолу 98-99% при практически 100%-ной конверсии.

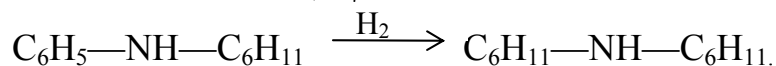
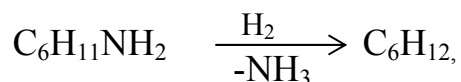
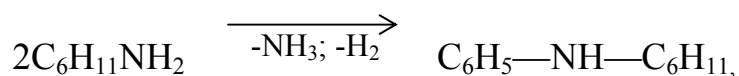
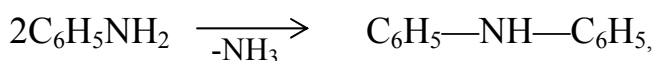
Одностадийное парофазное гидрирование фенола до циклогексанона осуществляют на палладиевом катализаторе при 393-413 К и небольшом избыточном давлении - до 0,3 МПа. Оптимальная нагрузка по жидкому фенолу составляет ~ 0,8-1,2 кг/л (кат.)·час.

Получение капролактама из анилина. Метод получения капролактама из анилина был разработан и реализован в промышленности в Германии в 1940-х годах и до настоящего времени не потерял своего значения. Метод включает в себя следующие технологические стадии: гидрирование анилина до циклогексиламина, гидролиз моно- и дициклогексиламинов и отделение бензольного экстракта.

Гидрирование анилина в циклогексиламин. Гидрирование анилина в циклогексиламин проводят в паровой фазе при 433-523 К и 9,5-16 МПа на кобальтовом или никельхромовом катализаторе:



В качестве побочных продуктов получают циклогексан, дициклогексиламин и другие соединения:



Продукты реакции обычно имеют следующий состав(в % (мас.)):

Циклогексиламин	60-90	Побочные продукты ...	8-37
Циклогексан	3-5	Вода	<1
Анилин	1-10		

Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рис. 11.4.

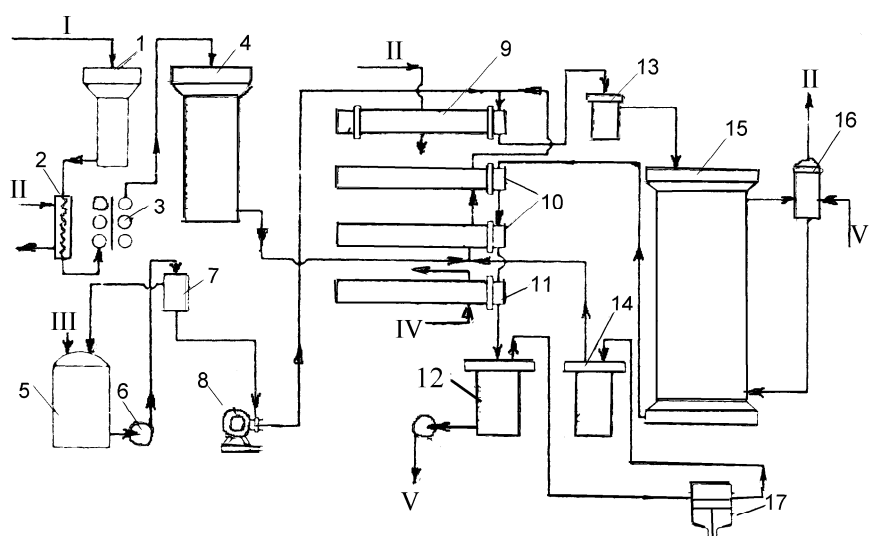


Рис. 11.4. Принципиальная технологическая схема гидрирования анилина

1 - угольный фильтр; 2, 3 - подогреватели; 4 - колонна форконтакта; 5 - емкость; 6, 18 - насосы; 7 - напорный бак; 8 - триплекс-насос; 9 - испаритель; 10 - теплообменники; 11 - холодильник-конденсатор; 12, 13 - сепараторы; 14 - маслоотделитель; 15 - контактный аппарат; 16 - паротделитель; 17 - компрессор.

Потоки: I – H₂; II – пар; III – анилин; IV – вода;
циклогексиламин; VI – обессоленная вода

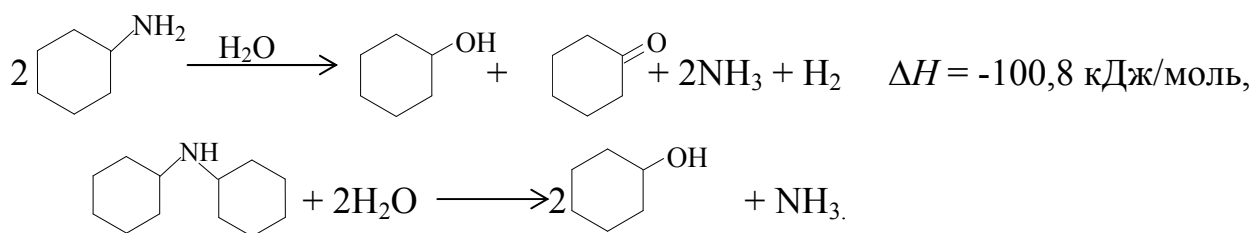
V –

Водород очищают от сернистых соединений на угольном фильтре 1, нагревают в подогревателях 2 и 3 до 443-473 К, очищают от оксида углерода путем его гидрирования до инертного метана на никельхромовом катализаторе в колонне форконтакта 4 и направляют в газовый цикл.

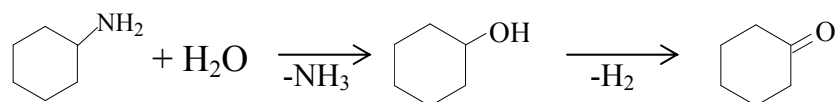
Анилин из емкости 5 насосом 6 закачивают в напорный бак 7, затем подают на смешение с циркулирующим водородом, предварительно подогретым в теплообменниках 10 до 438-443 К. В испарителе 9 образуется паро-газовая смесь анилина с водородом, которая нагревается до температуры реакции гидрирования 473 К и поступает в контактный аппарат 15 кожухотрубного типа. Трубки реактора заполнены катализатором, а в межтрубном пространстве циркулирует под давлением кипящая вода. Пароводяная смесь из контактного аппарата направляется в паротделитель 16.

Тепло реакции используется для получения пара, а также для подогрева газа в теплообменниках 10, в которых смесь паров циклогексиламина, не прореагировавшего анилина и водорода охлаждается. Затем она поступает в холодильник-конденсатор 11 и сепаратор 12, в котором сконденсированные продукты реакции отделяются от циркулирующего водорода.

Гидролиз моно-и дициклогексиламинов. Гидролиз моно- и дициклогексиламинов протекает по схеме



Циклогексиламин вначале переходит в циклогексанол, который затем частично дегидрируется в циклогексанон:



Гидролиз циклогексиламинов осуществляют при атмосферном давлении и 433-498 К водяным паром на твердых катализаторах, обычно никельхромовых. Конверсия циклогексиламина за проход составляет 75-90%. Продукты

гидролиза на выходе из контактного аппарата имеют следующий состав (в % (мас.)):

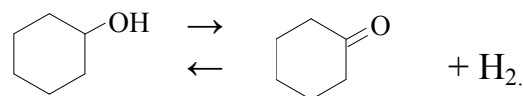
Циклогексанон	15,0-15,5	Побочные продукты ...	1
Циклогексанол	3-5	Водород	0,3
Циклогексиламин	1	Аммиак	4,3
Дициклогексиламин	1	Вода	65-70
Анилин	1-4		

Компоненты смеси образуют между собой азеотропные смеси и разделение их дистилляцией невозможно. Поэтому амины переводят в водорастворимые сульфаты аминов путем обработки смеси серной кислотой:



Циклогексанон и циклогексанол экстрагируют из смеси бензолом. Полученный при этом бензольный экстракт содержит ~75% бензола и ~25% циклогексанола и циклогексанона. При расслаивании продуктов нейтрализации выделяется слой, содержащий сульфат натрия, который направляется в отделение по очистке сточных вод. Водный слой после расслаивания нейтрализуют.

Дегидрирование циклогексанола. Циклогексанол является одним из основных продуктов в синтезе капролактама по фенольной и анилиновой схемам. Для получения циклогексанона циклогексанол подвергают дегидрированию:



Реакция является эндотермической, тепловой эффект реакции при 573 К составляет -67 кДж/моль. Повышение температуры и понижение давления сдвигает равновесие вправо. Константы равновесия реакции и степени превращения циклогексанола при 433-653 К и атмосферном давлении приведены в табл. 11.1.

Равновесная степень превращения циклогексанола при 513 К достигает 60%, а при температуре выше 623 К равновесие практически полностью сдвигается вправо.

В качестве катализаторов дегидрирования циклогексанола можно использовать никель, кобальт, железо, медь, цинк, палладий, рутений и др. Наибольшее распространение в промышленности получили катализаторы на основе цинка и меди. Железоцинковый катализатор представляет собой железные кольца, поверхность которых покрывают цинком термическим или гальваническим способом. Дегидрирование осуществляют при температуре 673-693 К и объемной скорости свежего циклогексанола 1,2 ч⁻¹.

В промышленности применяется также оксидный цинковый катализатор, получаемый, например, разложением основного карбоната цинка при 673 К с последующим таблетированием смеси оксида цинка с 2% графита.

Таблица 11.1

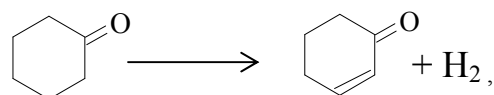
**Константы равновесия реакции дегидрирования (K)
и степени превращения циклогексанола (α)**

T, K	K	α , %	T, K	K	α , %
433	0,0331	17,89	553	1,7240	79,56
453	0,0739	27,16	573	2,8370	85,99
473	0,1544	36,58	593	4,5140	90,47
493	0,3037	48,19	613	6,9690	93,52
513	0,5667	60,14	633	10,4700	95,50
533	1,0090	71,09	653	15,3300	96,89

При 613-633 К и объемной скорости по жидкому циклогексанолу 1,0-1,5 ч⁻¹ выход циклогексанона на прореагировавший циклогексанол при 80-85%-ной степени конверсии достигает 98%.

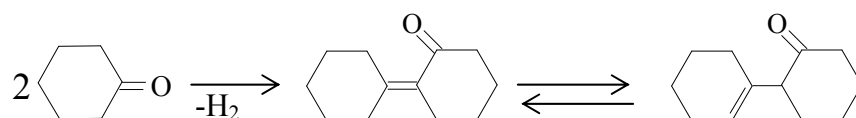
В присутствии катализаторов на основе меди дегидрирование циклогексанола можно проводить при температурах ниже 573 К. Катализаторы готовят нанесением меди на носители, например кизельгур, пемзу, оксид алюминия или другие носители. При 523-553 К и объемной скорости 0,8-1,0 ч⁻¹ на этом катализаторе достигается практически равновесный выход.

Обычно дегидрирование циклогексанола сопровождается образованием побочных продуктов. Например, в результате дегидрирования циклогексанона в цикле получается циклогексенон

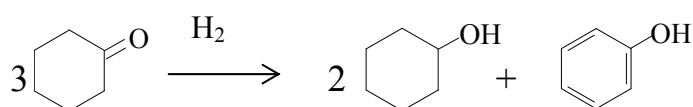


содержание которого возрастает с повышением температуры реакции.

Конденсация циклогексанона приводит к образованию 2-циклогексилиденциклогексанона, который при температуре выше 423 К изомеризуется в 2-циклогексенилциклогексанон:



Основной реакцией образования фенола является диспропорционирование водорода в циклогексаноне:

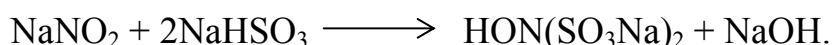


Следующая стадия – это превращение циклогексанона в циклический оксим по реакции с гидросиламиносульфатом.

Получение гидросиламиносульфата

Гидросиламиносульфат $\text{NH}_2\text{OH}\cdot 0,5\text{H}_2\text{SO}_4$ был впервые синтезирован в 1865 г. Лоссеном. В конце XIX века Ф.Рашиг, а впоследствии Диверс и Хаг исследовали реакцию взаимодействия нитритов с гидросульфитом и сернистым ангидридом и получили гидросиламиносульфат. Это способ носит название "процесс Рашига".

Первой стадией процесса является получение дисульфоната гидросиламина из нитрита натрия и гидросульфита натрия:



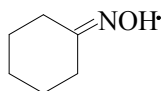
Синтез осуществляют при ~ 273 К и стехиометрическом соотношении между нитритом и гидросульфитом.

На второй стадии проводится гидролиз дисульфоната гидросиламина с образованием гидросиламинсульфата:



Получение циклогексаноноксиима и его изомеризация в капролактаме.

Циклогексаноноксим

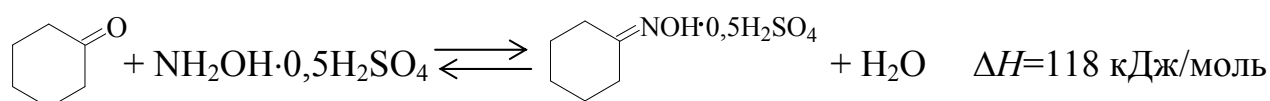


представляет собой белое кристаллическое вещество с т. пл. 361,6 К. При нагревании с минеральными кислотами в водном растворе циклогексаноноксим гидролизуется с образованием циклогексанона и гидросиламина.

Стадия процесса оксимирования циклогексанона входит в фенольную, анилиновую и окислительную схемы производства капролактама. В каждой из них основными полупродуктами являются циклогексанон и гидросиламиносульфат, взаимодействующие между собой.

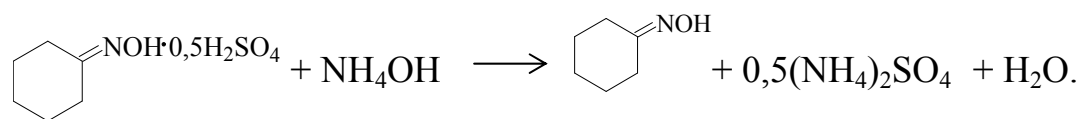
Циклогексаноноксим получают по открытой В. Мейером в 1882 г. реакции между гидросиламином и кетоном.

Оксимирование циклогексанона протекает по схеме

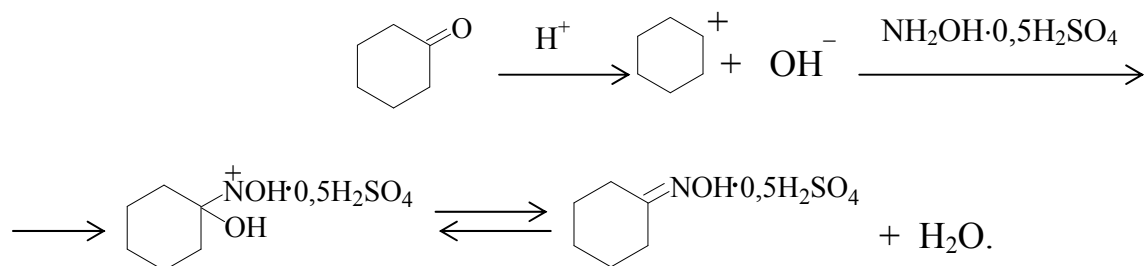


В кислой среде циклогексаноноксим находится в форме соединения с серной кислотой или же в протонированной форме. Эта химически активная

форма определяет обратимый характер процесса. Для сдвига равновесия в сторону образования оксима в реакцию вводят раствор аммиака:



Взаимодействие циклогексанона с гидроксилминосulfатом протекает по механизму электрофильного замещения. Электрофильный характер атома углерода карбонильной группы в молекуле циклогексанона усиливается протонированием кислородного атома кислотой. При этом соответствующий углеродный атом приобретает положительный электрический заряд. Атом азота молекулы гидроксилминосulfата присоединяется к нему своей неподеленной электронной парой. В то же время кислородный атом карбонильной группы присоединяет к себе атом водорода гидроксилминоосульфата с последующим отщеплением молекулы воды:

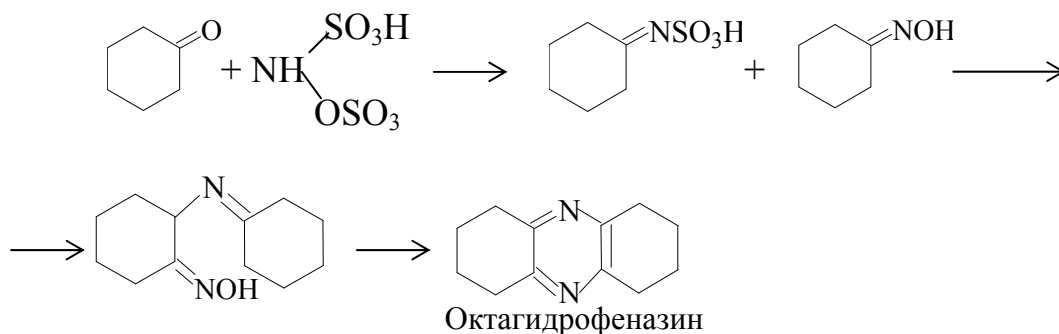


Сдвиг реакции оксимирования в сторону образования циклогексаноноксима существенно зависит от pH среды:

pH	2	3	4	5	6,4
Степень оксимирования, %	65,0	88,0	84,5	87,8	88,5

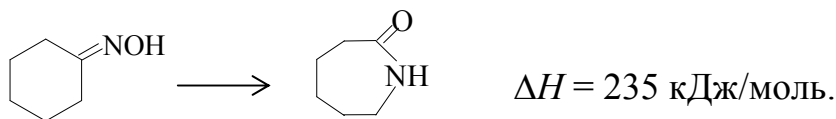
Реакцию проводят при 348-353 К при избытке гидроксилминосulfата. В гидроксилминосulfате, получаемом по способу Рашига, может присутствовать свободная сера. Поэтому в процессе оксимирования возможно образование полисульфида аммония, димера 2-меркаптоциклогексана, производного тиазолина и некоторых других серосодержащих соединений, которые по технологической цепочке могут попасть в капролактамы. При наличии в гидроксилминосulfате изомоно- и изодисульфокислот может образовываться сульфонат циклогексаноноксима, который, в свою

очередь, вступает в реакцию с циклогексаноноксимом с образованием феназиновых соединений, в частности октагидрофеназина:



Последний является наиболее нежелательным соединением: его присутствие даже в незначительных количествах резко ухудшает оптическую плотность и окраску капролактама.

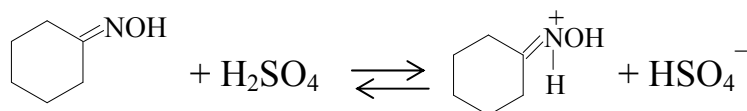
В основе процесса превращения циклогексаноноксима в капролактама лежит открытая в 1886 г. Э. Бекманом реакция превращения оксимов в амиды кислот, известная как перегруппировка Бекмана. В случае циклических оксимов процесс протекает с образованием лактамов. Этот процесс является основным методом производства лактамов, например:



Капролактама

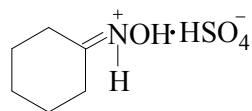
Перегруппировка Бекмана протекает под действием различных изомеризирующих агентов, например олеума. Для предотвращения взрыва реакцию проводят при интенсивном охлаждении.

Первой стадией процесса является образование протонированной формы циклогексаноноксима:



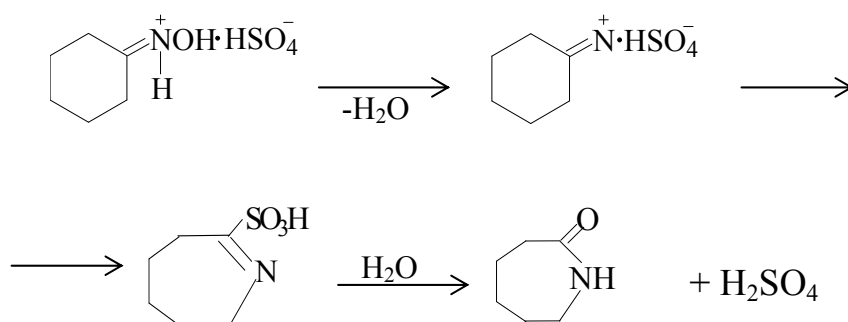
Большое влияние на закономерности протекания изомеризации оказывает концентрация серного ангидрида в олеуме, т.е. фактор кислотности. Крайне нежелательной реакцией, характерной для оксима в присутствии кислот и щелочей, является их гидролиз. По мере повышения кислотности среды скорость гидролиза вначале возрастает, а затем уменьшается. Снижение константы скорости реакции гидролиза объясняется переходом протонированной формы цик

логексаноноксима в нереакционноспособную ионную пару:

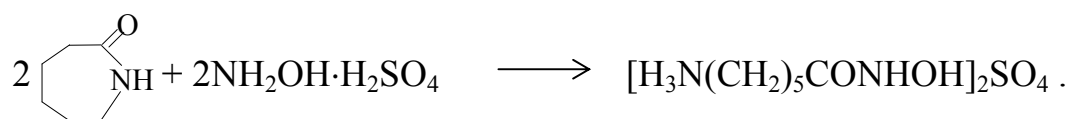


Кроме того, в условиях гидролиза протекает также реакция диссоциации этой ионной пары с образованием протонированной формы циклогексаноноксима. Таким образом, в oleуме циклогексаноноксим находится в трех равновесных формах: неионизированной, протонированной и в виде ионной пары.

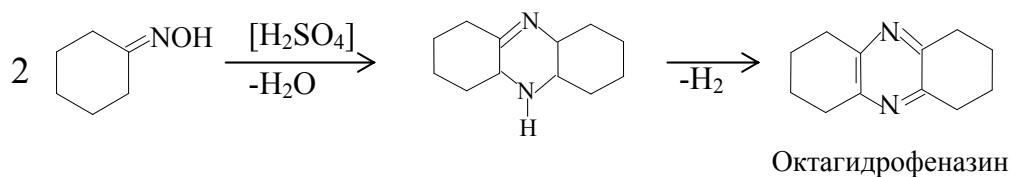
На второй стадии ионная пара подвергается дегидратации и в результате дальнейшей внутримолекулярной перестройки образуется эфир, который гидролизуется с образованием капролактама и серной кислоты:



Процесс изомеризации циклогексаноноксима в капролактаме сопровождается побочными реакциями. Гидроксиламиносульфат, который может присутствовать в смеси продуктов, поступающих на изомеризацию, из-за нарушений технологического режима, взаимодействует с капролактамом с образованием ϵ -аминокапрогидроксамовой кислоты:



Октагидрофеназин образуется, вероятно, в результате превращения циклогексаноноксима:



На стадии изомеризации циклогексаноноксима чрезвычайно важно выдерживать два основных параметра - соотношение концентраций циклогексаноноксим:олеум и температуру. Критерием оптимального соотношения циклогексаноноксим:олеум является содержание свободного SO_3 в продукте перегруппировки: оно должно составлять $\sim 1,5\%$.

Принципиальная технологическая схема изомеризации циклогексаноноксима представлена на рис. 11.5.

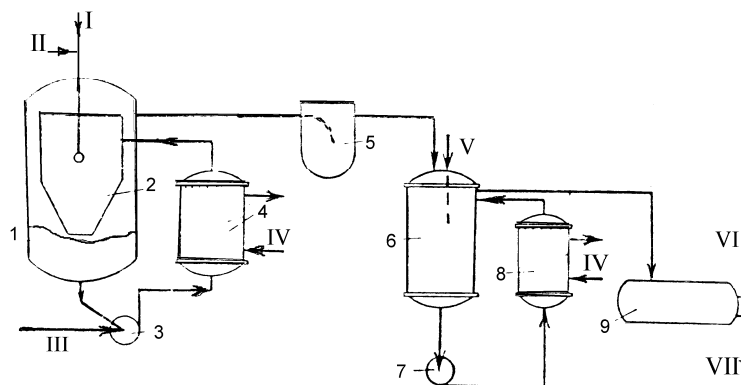


Рис. 11.5. Принципиальная технологическая схема изомеризации циклогексаноноксима

1 – реактор; 2 – циклон; 3, 7 – насосы; 4, 8 – холодильники; 5 – сепаратор; 6 – нейтрализатор; 9 – отстойник.

Потоки: I – циклогексаноноксим; II – азот; III – олеум; IV – вода; V – аммиачная вода; VI – лактамное масло; VII – раствор сульфата аммония

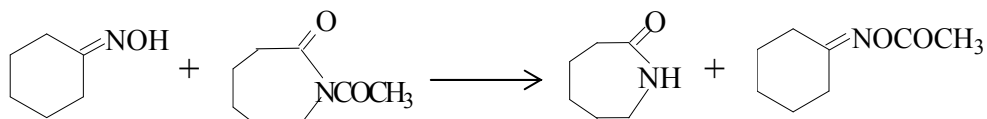
Циклогексаноноксим со стадии оксимирования подается в реактор 1, в котором поддерживается вакуум (остаточное давление 10 кПа). Для предотвращения сублимации циклогексаноноксима в линию его подачи вводят азот, что одновременно исключает переброс продукта. Олеум поступает во всасывающую линию циркуляционного насоса 3. Тепло реакции изомеризации снимается за счет циркуляции реакционной смеси между реактором 1 и холодильником 4. Процесс ведут при температуре ~ 398 К.

Все технологическое оборудование стадии изомеризации изготавливается из кислотоупорной стали во избежание попадания в капролактамы соединений железа и других металлов.

Недостатком описанного метода изомеризации циклогексаноноксима в капролактамы являются образование значительных количеств побочного продукта - сульфата аммония - и связанный с этим дополнительный расход олеума и аммиака.

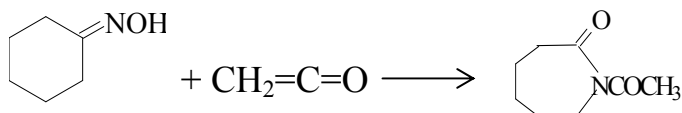
Японская фирма "Канебо" разработала способ превращения циклогексаноноксима в капролактамы, который заключается во взаимодействии циклогекса-

ноноксима с N-ацетилкапролактамом, в результате чего между молекулами обоих продуктов происходит обмен ацетильной группой. Реакцию проводят в интервале температур 403-503 К, в качестве катализатора используют уксусную кислоту. Образующиеся ацетилциклогексаноноксим и капролактамы выделяют ректификацией. Капролактамы направляют на очистку, а ацетилциклогексаноноксим в паровой фазе превращается на алюмосиликатном катализаторе в N-ацетилкапролактамы:



Ацетилпроизводные циклогексаноноксима и капролактама являются термически нестойкими продуктами: при нагревании они частично деацетилируются, в связи с чем в продуктах превращения ацетилциклогексаноноксима в N-ацетилкапролактамы содержится от 2 до 10% капролактама.

По другому варианту для превращения циклогексаноноксима в капролактамы через ацетильные производные используется реакция циклогексаноноксима с кетеном, протекающая на алюмосиликатном катализаторе при 573 К с образованием ацетилкапролактама:



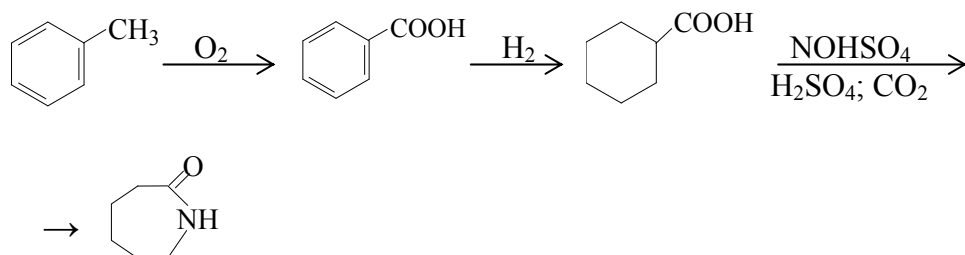
Последующий гидролиз парами воды позволяет получить два продукта - капролактамы и уксусную кислоту.

В большинстве современных промышленных схем для выделения капролактама применяется двухступенчатая экстракция. На первой стадии проводят экстракцию органическими растворителями (бензол, толуол, трихлорэтилен), а на второй - рекстракцию капролактама водой.

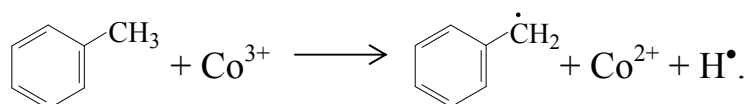
Синтез капролактама из толуола

Процесс производства капролактама из толуола был разработан итальянской фирмой "СНИА Вискоза" совместно с Миланским политехническим институтом. Процесс включает окисление толуола до бензойной кислоты, гидрирование бензойной кислоты, нитрозирование циклогексанкарбоновой кислоты

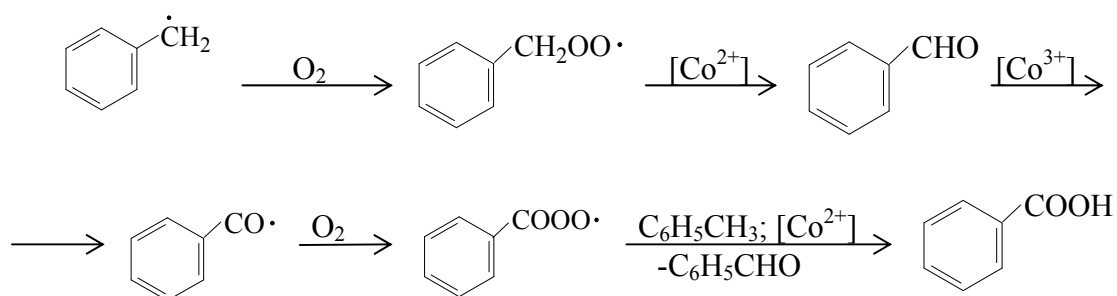
с превращением ее в капролактам:



Окисление толуола представляет собой радикальную цепную реакцию, катализируемую солями кобальта. Сначала происходит отщепление водородного радикала с одновременным восстановлением иона кобальта

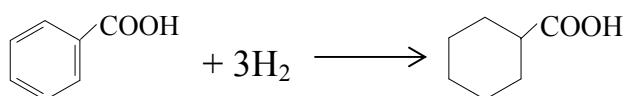


Последующие превращения описываются схемами:



Окисление толуола кислородом воздуха проводится в жидкой фазе в присутствии гомогенного катализатора при 423-443 К и давлении 1,2 МПа. Выход целевых продуктов составляет 93-95% при степени конверсии толуола ~30%. В реакционной жидкости кроме непрореагировавшего толуола и бензойной кислоты содержится также ~ 2,5% побочных продуктов: уксусная кислота, бензальдегид, ацетофенон, бензиловый спирт, дифенилметан, фталевая кислота, дифенилэтан, бензилбензоат.

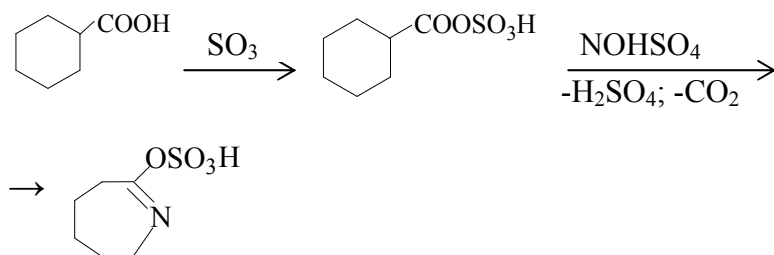
Гидрирование бензойной кислоты до циклогексанкарбоновой кислоты:



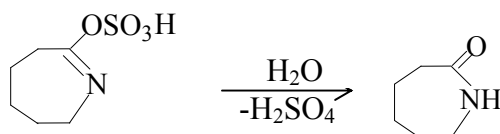
осуществляют в жидкой фазе при 443 К и давлении ~ 1 МПа с использованием гетерогенного катализатора палладий на угле.

Для достижения за один проход практически полной конверсии бензойной кислоты процесс проводят в каскаде из нескольких последовательных реакторов. Сырой продукт, содержащий свыше 99,5% циклогексанкарбоновой кислоты, поступает без дополнительной очистки на стадию нитрозирования.

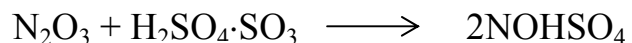
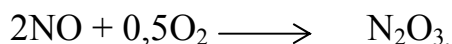
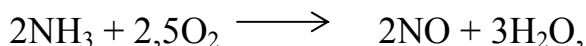
Нитрозирование циклогексанкарбоновой кислоты осуществляют при последовательном воздействии на циклогексанкарбоновую кислоту олеума и нитрозилсерной кислоты с образованием сульфата лактимной формы капролактама:



При разбавлении реакционной массы водой на заключительной стадии выделяется капролактама:

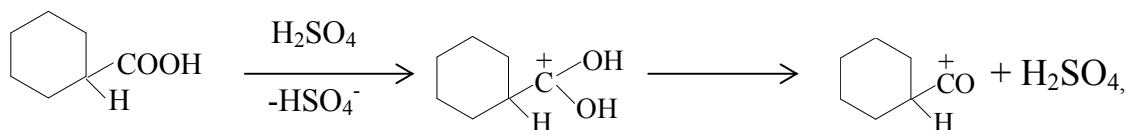


Нитрозилсерную кислоту получают сжиганием аммиака в присутствии воздуха над платиновой сеткой при 873 К с последующей абсорбцией образующихся газов олеумом при 323 К. При этом протекают следующие реакции:

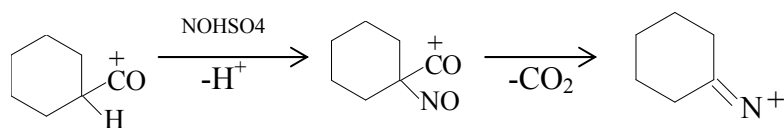


Образование капролактама протекает через следующие стадии:

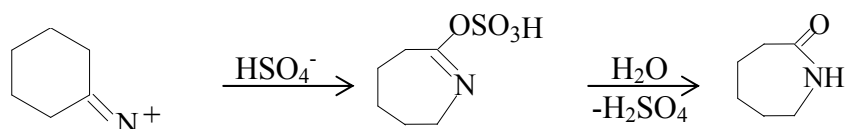
- протонирование циклогексанкарбоновой кислоты и активирование под влиянием серного ангидрида



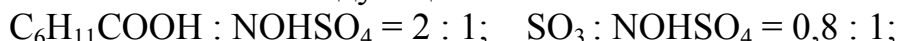
-нитрозирование и декарбоксилирование



- перегруппировка и гидролиз



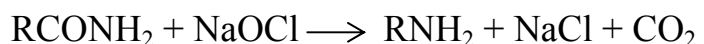
Сначала циклогексанкарбоновую кислоту смешивают с олеумом. Обычно применяют олеум с концентрацией свободного серного ангидрида 30-33%. Сернокислый раствор циклогексанкарбоновой кислоты взаимодействует с нитрозилсерной кислотой при 353 К в последовательно расположенных ступенях многосекционного реактора. В каждую ступень подают свежую нитрозу. Мольное соотношение между основными реагентами, обеспечивающее 50%-ное превращение циклогексанкарбоновой кислоты, при максимальной степени их использования следующее:



Реакционную массу выводят из реактора нитрозирования, охлаждают, разбавляют водой и обрабатывают циклогексаном в противоточном экстракторе для извлечения непрореагировавшей циклогексанкарбоновой кислоты. Для получения 1 т капролактама-сырца и соответственно 4 т сульфата аммония на стадии нитрозирования расходуется 1,17 т циклогексанкарбоновой кислоты, 1,67 т раствора нитрозы (75% NOHSO₄), 1,5 т олеума (36% SO₃) и 1,05 т аммиака (для нейтрализации).

При выделении капролактама сначала проводят нейтрализацию сернокислого раствора безводным аммиаком. Органический слой, содержащий ~ 60% капролактама, воду и побочные органические продукты, отделяют от маточного раствора и обрабатывают едким натром для полной нейтрализации серной кислоты.

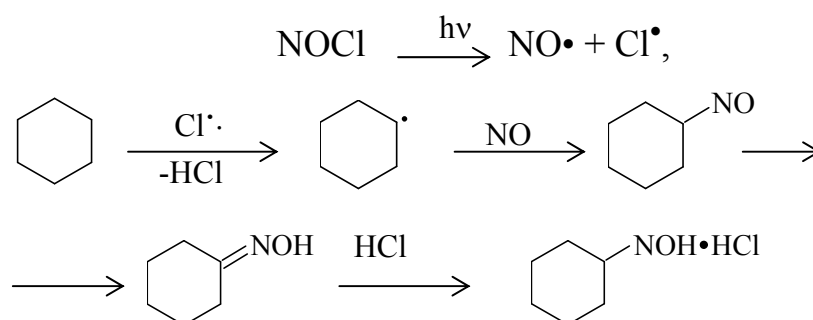
Основное количество примесей отделяется при обработке лактамного масла толуолом. Раствор капролактама в толуоле обрабатывают гипохлоритом натрия, что позволяет перевести амиды кислот в амины:



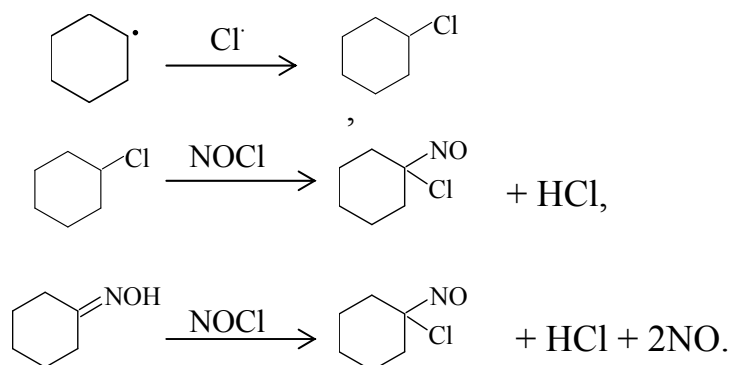
Раствор капролактама в толуоле поступает на водную экстракцию, в результате которой получают ~ 40%-ный раствор капролактама в воде. Раствор упаривают и направляют на дистилляцию.

Фотохимический синтез капролактама

Фотохимический синтез капролактама был разработан в начале 1950-х годов фирмой "Торей" (Япония), а в 1962 г. было начато промышленное производство по этому способу. В основе процесса лежит селективное нитрозирование циклогексана хлоридом нитрозила при облучении реакционной смеси УФ-светом. Реакция протекает по радикально-цепному механизму, первой стадией которого является образование радикалов хлора при фотодиссоциации хлорида нитрозила. На последующих стадиях возникают циклогексильных радикалы, нитрозоциклогексан и хлоргидрат циклогексаноксима:



Побочные продукты - хлорциклогексан и 1-нитрозо-1-хлорциклогексан - образуются в результате вторичных реакций:



Теоретический квантовый выход в реакции равен 1, т.е. каждому поглощенному кванту света соответствует один элементарный акт образования циклогексаноксима. Диссоциация хлорида нитрозила наиболее эффективно проходит под влиянием интенсивного УФ-излучения, максимум которого сдвинут в УФ-область спектра (400-600 нм).

Эффективность лампы, т.е. выход циклогексаноксима на единицу затраченной энергии, в основном зависит от спектра излучения, квантового выхода и полноты удаления пленки смолистых веществ, которое достигается периодической промывкой стекла лампы концентрированной серной кислотой.

Фирма "Торей" совместно с электротехнической фирмой "Тошиба" создали лампы мощностью 40 кВт, выполненные из кварцевого стекла и заполненные парами ртути и таллия. При бесперебойном горении в течение 7000 ч они сохраняют коэффициент полезного действия на уровне 80-83% и обеспечивают средний выход циклогексаноноксима 300-320 г на 1 кВт · ч затраченной электроэнергии.

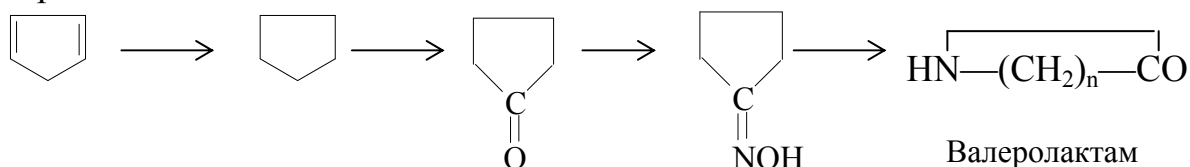
Реакция нитрозирования проводится при 283-288 К и атмосферном давлении. Выход циклогексаноноксима составляет ~ 85%.

В состав технологической схемы входят три основных процесса: получение хлорида нитрозила, синтез и очистка капролактама, регенерация циклогексана, хлорида водорода и серной кислоты.

11.1.2. Получение валеролактама

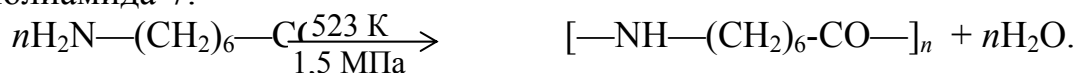
Валеролактама является мономером для получения полиамида 5. Этот полимер не имеет каких-либо особых преимуществ по сравнению с другими полиамидами.

Валеролактама получают из циклопентадиена по схеме, аналогичной синтезу капролактама из бензола:



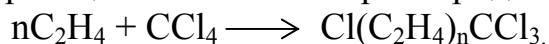
11.1.3. Получение 7-аминогептановой кислоты

7-Аминогептановая (7-аминоэнантовая) кислота является мономером для получения полиамида-7.

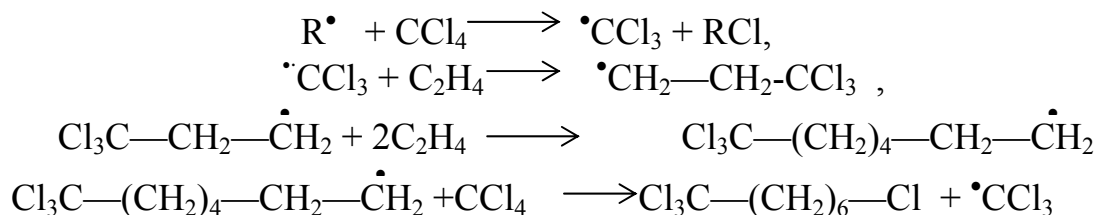


Полиамид-7 превосходит полиамид-6 на 15-20% по светостойкости и в два раза по устойчивости к многократным деформациям. По остальным свойствам оба полимера различаются мало.

Из полиамида-7 вырабатывают волокно "энант". Впервые оно было получено в 1953 г. в Советском Союзе А.А. Стрепихеевым с сотр. На возможность получения такого волокна А.А. Стрепихеев указал еще в 1945 г., но его производство стало реальным только после того, как А.Н. Несмеянов, Р.Х. Фрейдлина с сотр. разработали способ получения аминоксантовой кислоты. Производство аминоксантовой кислоты включает несколько стадий. Сначала проводят теломеризацию этилена с тетрахлоридом углерода:

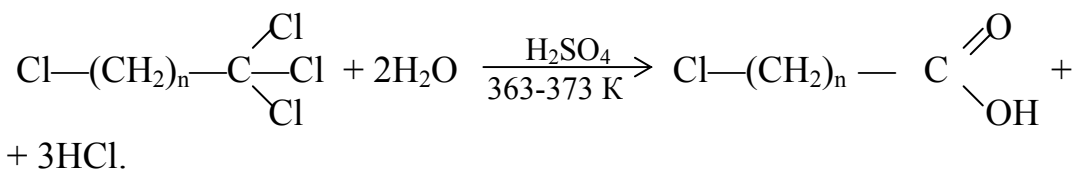


Реакцию осуществляют при 10–20 МПа и ~373 К в растворе тетрахлорида углерода в присутствии пероксида бензоила. Иницирированная этими соединениями радикальная полимеризация этилена обрывается тетрахлоридом углерода. Механизм реакции может быть представлен следующей схемой:

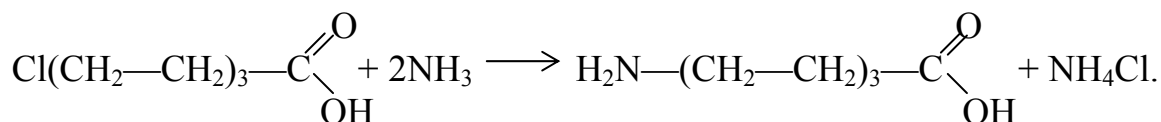


Целевым продуктом реакции является 1,1,1,7-тетрахлоргептан, выход которого определяется соотношением между этиленом и тетрахлоридом углерода. В действительности получается сложная смесь тетрахлоралканов.

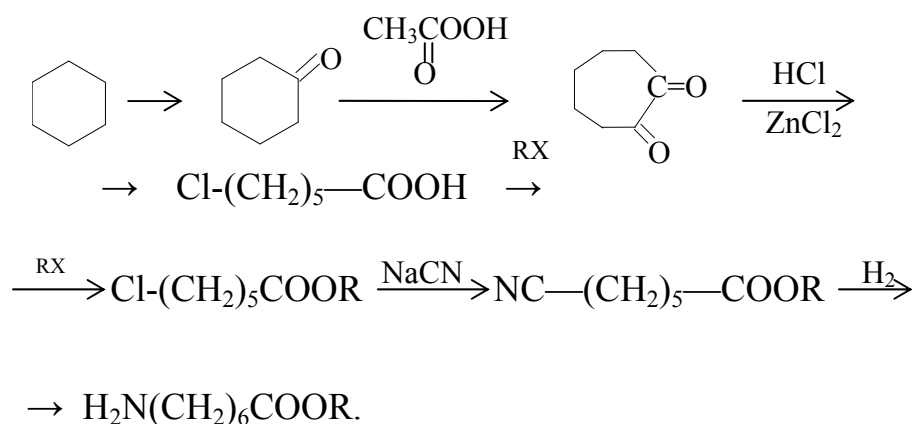
После разделения тетрахлоралканы в присутствии концентрированной серной кислоты при 363 К гидролизуются с образованием хлорсодержащей кислоты:



Один из атомов хлора может быть замещен на аминогруппу при нагревании хлорсодержащей кислоты с водным раствором аммиака, при этом образуется, например, аминокантоновая кислота:



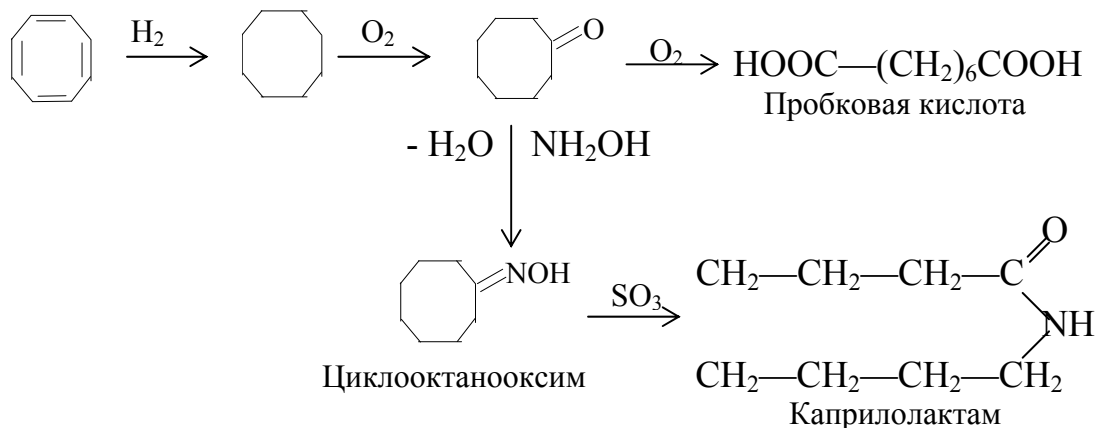
7-Аминокантоновая кислота может быть получена также по схеме



11.1.4. Получение каприлолактама

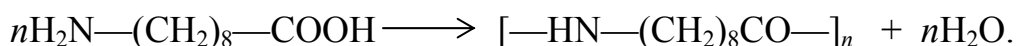
Каприлолактама является мономером для получения полиамида-8. Этот полимер не представляет особого интереса, так как не имеет никаких преимуществ по сравнению с другими полиамидами.

Каприлолактама может быть получен из циклооктатетраена – тетрамера ацетиленов – по схеме



11.1.5. Получение 9-аминононановой кислоты

9-Аминононаловая (аминопеларголовая) кислота является мономером для получения полиамида 9:

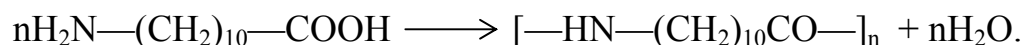


Этот полимер по основным свойствам аналогичен полиамиду-6 и полиамиду-7, но менее гигроскопичен.

9-Аминопеларгоновая кислота образуется наряду с аминокетонами и аминокетонами в процессе теломеризации этилена. Промышленный процесс синтеза 9-аминопеларгоновой кислоты и получения из нее волокна "пеларгон" разработан в Институте элементоорганических соединений АН СССР (г.Москва) в 1950-х годах (Р.Х.Фрейдлина и сотр.).

11.1.6. Получение 11-аминоундекановой кислоты

11-Аминоундекановая кислота является мономером для получения полиамида-11.

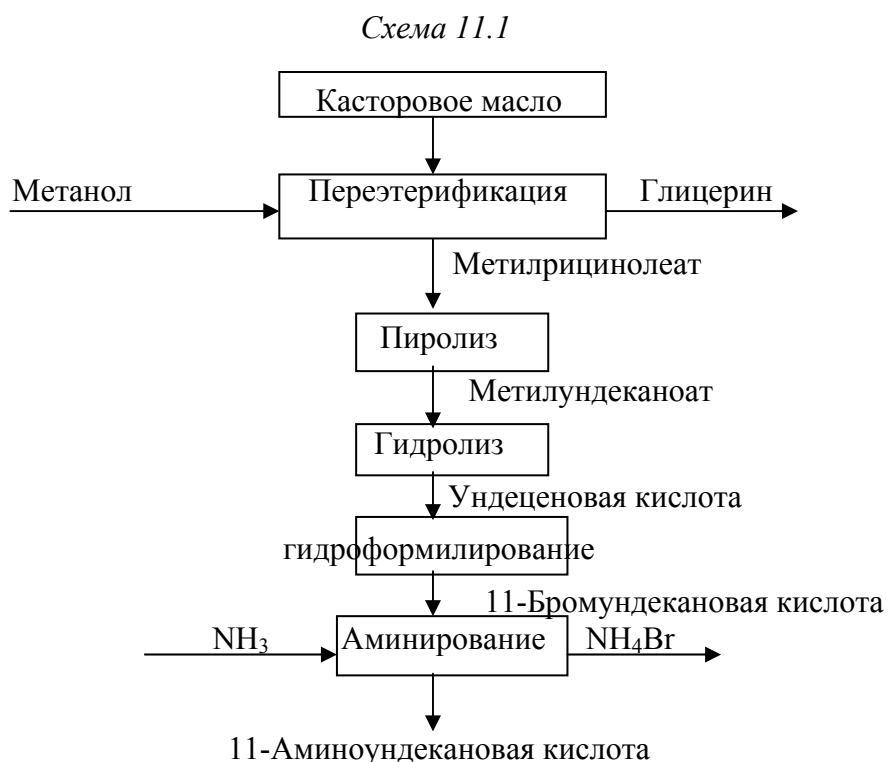


Полиамид-11 несколько уступает обычным полиамидам в прочности, но обладает более высокой эластичностью и гидрофобностью, что делает его пригодным для применения в качестве изоляционного материала, фильтрующих промышленных тканей волокна и трикотажа.

Сырьем для получения 11-аминоундекановой кислоты служит касторовое масло, которое представляет собой смесь глицеридов кислот состава: 3-6% насыщенных кислот C_{16} - C_{18} , 3-9% олеиновой, 3-5% линолевой, 3% стеариновой, не менее 80% рицинолевой. Касторовое масло производят в основном в Бразилии и Индии, выделением из семян клещевины прессованием или экстрагируя его органическими растворителями.

Процесс получения этой кислоты можно представить следующим образом: глицерид рицинолевой кислоты (12-гидрокси-9-октадеценовой) кислоты - главной составляющей касторового масла - при обработке метанолом превращают в ее метиловый эфир, который расщепляется перегретым паром на гепталь и метилундеканат. К последнему после гидролиза против правила Марковникова присоединяется HBr и после аминирования получается 11-аминоундекановая кислота.

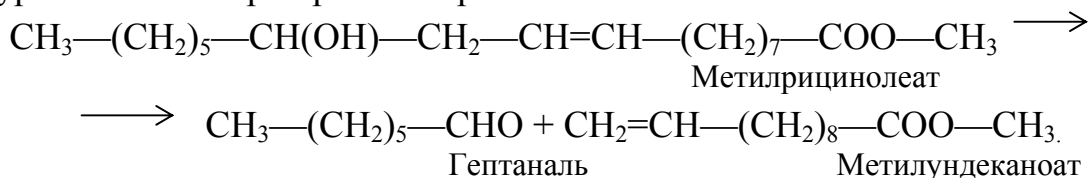
Схема переработки касторового масла представлена ниже (схема 11.1).



На первой стадии касторовое масло Perezэтерифицируют в присутствии избытка метанола, а также метилата натрия в качестве катализатора при 353 К и соотношении метанол : эфир, равном 3:1. Полученный метилрицинолеат

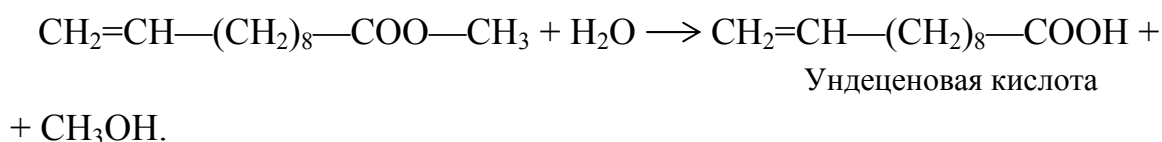
отделяется от глицерина при отстаивании. Далее эфир промывают водой для удаления следов глицерина. При времени пребывания ~1 ч достигается практически количественный выход целевого продукта.

На второй стадии эфир испаряют при 523 К, смешивают с водяным паром при 873 К и смесь вводят в зону пиролиза. Пиролиз осуществляют при температуре 673-848 К при времени пребывания 10 с.



Наряду с метилундеканоатом и гептаналем образуются также метиловые эфиры кислот: линолевой, олеиновой, рицинолевой, стеариновой, пальмитиновой и других, а также несколько процентов насыщенных и ненасыщенных жирных кислот от C₁₄-C₁₈.

Метилундеканоат подвергают далее гидролизу до ундеценовой кислоты:

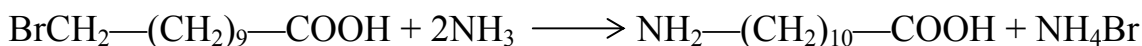


Гидролиз осуществляют при температуре 298 К в присутствии едкого натра.

Гидробромирование ундеценовой кислоты проводят с использованием в качестве бромлирующего агента HBr, причем реакцию необходимо осуществлять таким образом, чтобы бром присоединился к терминальному (крайнему) атому углерода, т.е. против правила Марковникова. Это достигается путем бромирования в растворителе (толуоле) в присутствии пероксида бензоила как инициатора свободных радикалов. В реактор вводят газообразный бромид водорода. Поскольку эта реакция высоко экзотермичная, температуру в реакторе поддерживают ~273 К. 11-Бромундекановая кислота образуется с выходом 95%.



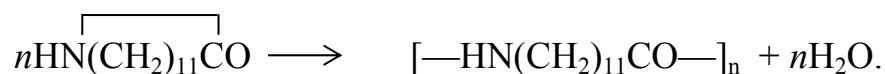
Аминирование бромкислоты происходит согласно схеме



Реакцию проводят при 303 К в присутствии большого избытка водного раствора аммиака. Избыток аммиака удаляют, повышая температуру раствора до кипения.

11.1.7. Получение лауролактама

Лауролактама является мономером для получения полиамида - 12:

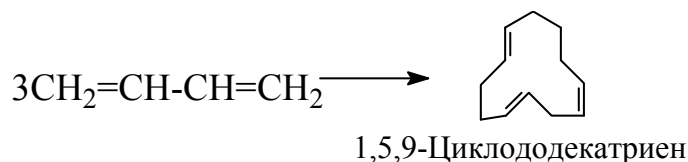


По своим свойствам полиамид-11 и полиамид-12 близки между собой, однако полиамид-12 получают из лауролактама – доступного и дешевого нефтехимического сырья. Именно это обстоятельство делает его вполне конкурентоспособным.

Процесс получения лауролактама включает три стадии: тримеризацию бутадиена до 1,5,9-циклододекатриена в присутствии катализатора Циглера-Натта, гидрирование циклододекатриена до циклододекана и превращение циклододекана в лауролактама (аналогично тому, как это происходит в производстве капролактама).

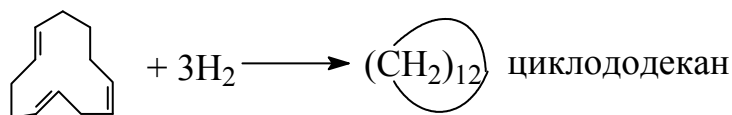
Тримеризация бутадиена

В процессе тримеризации бутадиена его можно использовать в виде индивидуального соединения или в смеси с другими компонентами фракции парового крекинга C_4 в присутствии катализатора на основе тетрахлорида титана и диэтилалюминийхлорида. В качестве растворителя используют бензол или циклогексан:



В качестве побочных продуктов образуются винилциклогексен, циклооктадиен и полибутадиен. Селективность по целевому продукту при 90%-ной конверсии составляет 77%.

Гидрирование циклододекатриена



является сильно экзотермической реакцией; поэтому ее проводят в жидкой фазе при 473 К и давлении 1,4 МПа в присутствии никелевого катализатора при избытке водорода. Степень конверсии и селективность практически достигают 100%.

В промышленности применяют два метода получения лауролактама, в которых в качестве сырья используют циклододекан: процесс фирмы "Хемише Халс" (ФРГ) и фирмы "АТО Хем" (Франция).

Процесс фирмы "Хемише Халс"

Этот процесс аналогичен процессу получения капролактама из циклогексана и включает стадии окисления, дегидрирования, оксимирования и перегруппировку Бекмана.

Окисление циклододекана проводят в жидкой фазе при 423 К в присутствии борной кислоты. Смесь циклододеканола и циклододеканона получают с выходом 92% при степени конверсии циклододекана 7%. Окисление проводят в серии реакторов с мешалкой. Реакционная смесь из последнего реактора поступает в смеситель, в котором борные эфиры гидролизуются. Борная кислота переходит в водную фазу, затем концентрируется, кристаллизуется и направляется в рецикл. Циклододеканол выделяют ректификацией.

Дегидрирование циклододеканола в циклододеканон проводят при ~473 К в жидкой фазе в присутствии катализатора – меди, нанесенной на оксид алюминия. Степень конверсии составляет 75% при селективности 98%. Жидкий поток в сепараторе отделяется от водорода и направляется на ректификацию для выделения циклододеканона.

Оксимирование циклододеканона осуществляют действием гидроксилamina в растворителе, в качестве которого используют, как правило, изопропилциклогексан при 373 К. В этих условиях достигается практически полная конверсия. Процесс происходит в каскаде реакторов с мешалками. Исходная реакционная смесь включает раствор циклододеканона, водный раствор сульфата гидроксилamina с аммиаком для поддержания $pH > 7$. Органическую фазу после отделения от водного слоя промывают концентрированной серной кислотой. Раствор оксимсульфата направляют на перегруппировку.

Перегруппировку Бекмана проводят в реакторах с мешалкой при 383 К в присутствии серной кислоты. При практически количественной конверсии выход целевого продукта составляет 92%. Продукт перегруппировки нейтрализуют аммиаком. Водный слой сульфата аммония экстрагируют бензолом для выделения растворенного в нем лактама. Лауролактама требуемой чистоты выделяют в каскаде из трех ректификационных колонн, работающих под вакуумом.

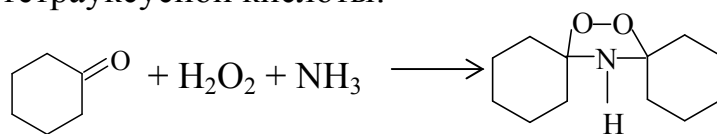
Процесс фирмы "АТО Хем" аналогичен описанному.

Процесс фирмы "Убе"

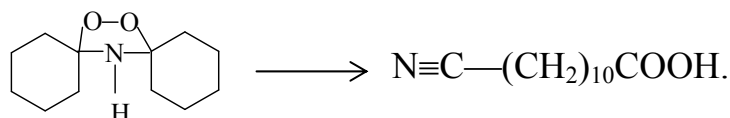
По этому способу лауролактама получается не из циклододекана, а из циклогексанона.

На первой стадии циклогексанон превращается в 1,1-пероксидициклогексилamin под действием водорода и аммиака в присутствии аммонийной со-

ли органической кислоты и стабилизатора пероксида - солей цинка и никеля этилендиаминтетрауксусной кислоты:

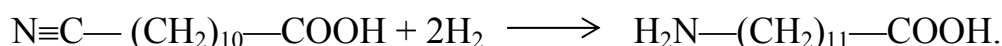


На второй стадии полученный пероксид пиролизуют при 773 К в присутствии паров воды:



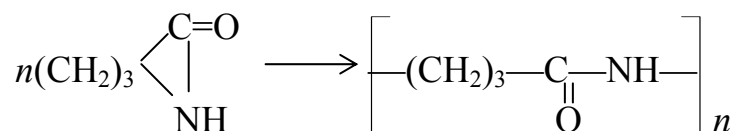
11-Цианоундекановая кислота получается с селективностью ~ 60%. В процессе образуются два основных побочных продукта: циклогексанон, который возвращают на первую стадию, и капролактам.

На заключительной стадии проводят гидрирование 11-цианоундекановой кислоты на рутениевом катализаторе, нанесенном на кремнезем, при 373 К под давлением 4,5 Мпа. При этом получают 12-аминоундекановую кислоту:



11.1.8. Получение α -пирролидона

α -Пирролидон является мономером для синтеза полиамида-4. Полиамид-4 получают анионной полимеризацией пирролидона:



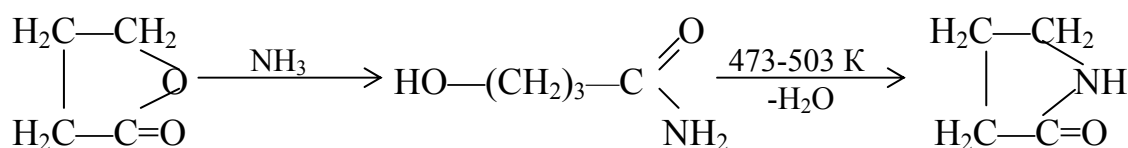
Впервые полиамид-4 был получен Барнсом в 1951 г. путем анионной полимеризации α -пирролидона в присутствии щелочного катализатора. Барнс синтезировал полимер со стабильными конечными группами, высокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением. Это дало возможность вырабатывать из полимера волокно прядением как из раствора, так и из расплава.

По своим свойствам полиамид-4 мало отличается от полиамида-6, однако он имеет более высокое влагопоглощение (9,5%), сравнимое с влагопоглощением хлопкового волокна, и более высокую температуру плавления – 523-533 К. Полиамид-4 удачно сочетает в себе свойства синтетических и натуральных волокон, прежде всего высокую прочность (~4,5 г/денье), высокую гидрофильность, хорошую крашиваемость, низкую электризуемость.

Полиамид-4 применяют для изготовления тканей, одежды, трикотажа, белья, автомобильных ковров, искусственной кожи, упаковочной пленки и т.д.

На основе α -пирролидона получают также препараты поливинилпирролидона, обладающие (каждый в своем классе) уникальными характеристиками.

Впервые α -пирролидон был получен Шпетом и Линтнером в 1936 г. взаимодействием γ -бутиролактона с аммиаком при 473-503 К. Реакция в этих условиях протекает до образования γ -гидроксibuтирамида. При повышении температуры до 503 К происходит дегидратация последнего в α -пирролидон:



Аминирование γ -бутиролактона

В настоящее время α -пирролидон также получают из γ -бутиролактона и аммиака. Процесс осуществляют при повышенной температуре в среде аммиака под давлением или в водном растворе аммиака в отсутствие катализатора, а также в присутствии катализаторов: оксида алюминия, борфосфата, цеолитов, иода и его соединений.

Аминирование γ -бутиролактона проводят над дегидратирующим катализатором (Al_2O_3) в паровой фазе при 523 К в токе аммиака. В результате образуется α -пирролидон с выходом не более 50%.

Более высокой активностью обладают цеолиты. При 533 К и соотношении парциальных давлений аммиака и γ -бутиролактона более 3 селективность процесса по α -пирролидону достигает 90%.

Значительно большее практическое значение приобрели процессы некаталитического синтеза α -пирролидона из γ -бутиролактона.

Некаталитический синтез α -пирролидона

В промышленном масштабе аминирование γ -бутиролактона впервые было осуществлено в годы Второй мировой войны в Германии (фирмой БАСФ) и позднее в США и Франции. Разработаны непрерывный и периодический методы получения α -пирролидона.

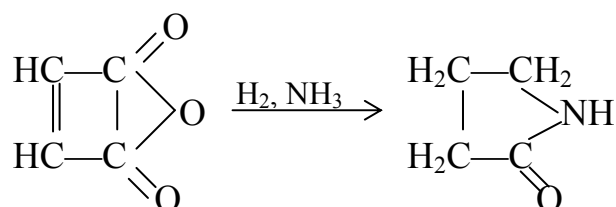
По непрерывному способу технология получения α -пирролидона включает в себя предварительную стадию образования амида γ -гидроксимасляной кислоты. Исходные γ -бутиролактон и сухой аммиак охлаждают при 258 К в

аппарате под давлением. В ходе реакции температура повышается до 313 К, а давление – до 0,8-1,0 МПа. γ -Гидроксибутирамид в расплавленном состоянии проходит через систему подогревателей и поступает в вертикальный реактор, в котором при 553 К и давлении 8,0-9,0 МПа дегидратируется в α -пирролидон с выходом 90-95%.

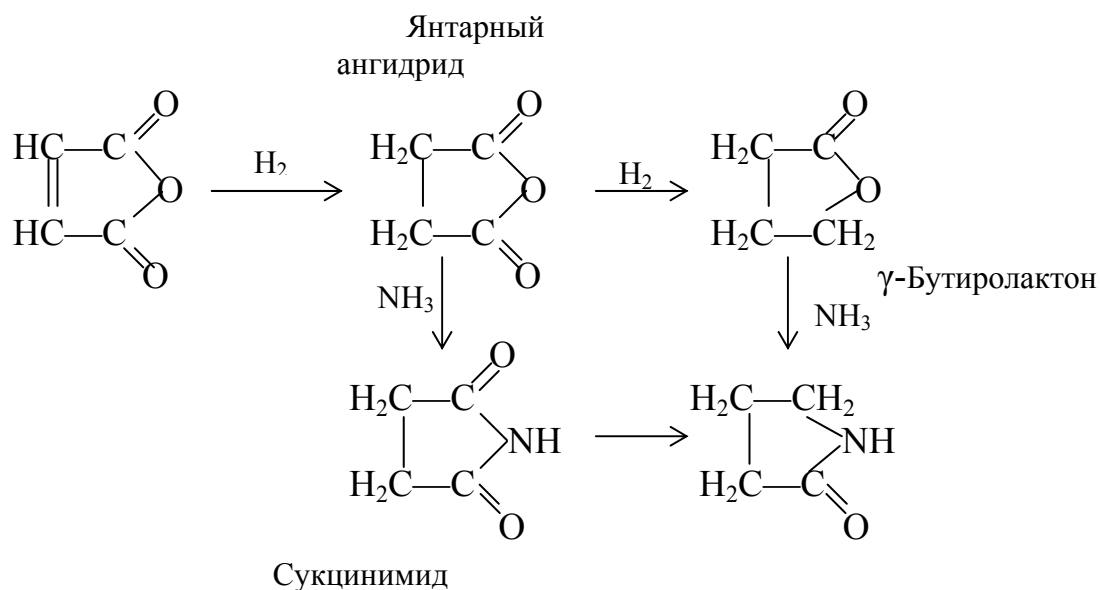
По этой схеме аминирования γ -бутиролактона работают предприятия фирм "Мицубиси", "Дайниппон Инк." и др.

Восстановительное аминирование малеинового ангидрида

α -Пирролидон может быть получен в одну стадию взаимодействием малеинового ангидрида с водородом и аммиаком:



Промежуточными продуктами синтеза являются янтарный ангидрид, γ -бутиролактон и сукцинимид:



α -Пирролидон можно также получать из малеиновой и фумаровой кислот, аммонийной соли моноамида малеиновой кислоты, диамонийных солей малеиновой и фумаровой кислот, диэтилового эфира малеиновой кислоты, янтарной кислоты.

Все эти соединения могут быть получены на основе малеинового ангидрида по реакциям гидрирования, гидролиза, солеобразования, дегидратации, образования амидов кислот и т.д. Наиболее эффективным явля-

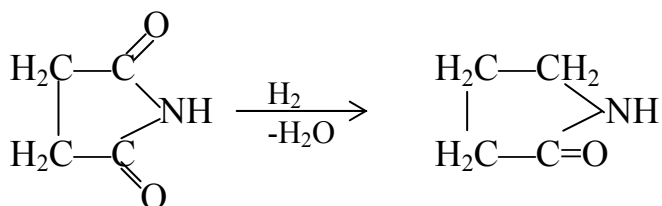
ется процесс одностадийного восстановительного аминирования малеинового ангидрида в α -пирролидон над гидрирующими катализаторами при повышенных температуре и давлении.

Восстановительное аминирование проводят при 473-548 К, давлении 7,0-15,0 МПа в присутствии контактов на основе металлов VIII группы. При использовании катализаторов на основе никеля и кобальта процесс осуществляют под давлением 20,0-25,0 МПа. Выход α -пирролидона зависит от типа применяемого катализатора. Так, в присутствии палладия, никеля и кобальта он достигает 80%.

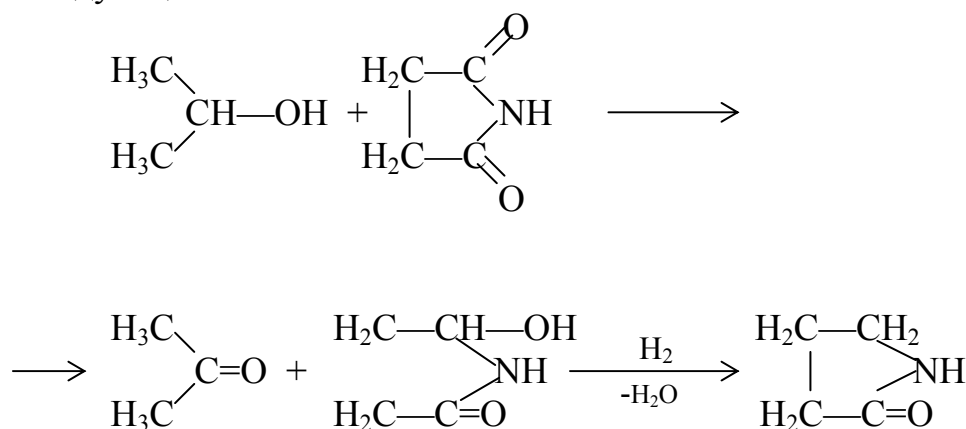
Другие методы синтеза α -пирролидона

Исходными веществами для получения α -пирролидона могут служить азотсодержащие производные янтарной кислоты: сукцинимид, нитрил и динитрил янтарной кислоты, γ -гидроксибутиронитрил.

Неполное гидрирование сукцинимида. α -Пирролидон образуется в результате каталитического восстановления одной из карбонильных групп сукцинимида:

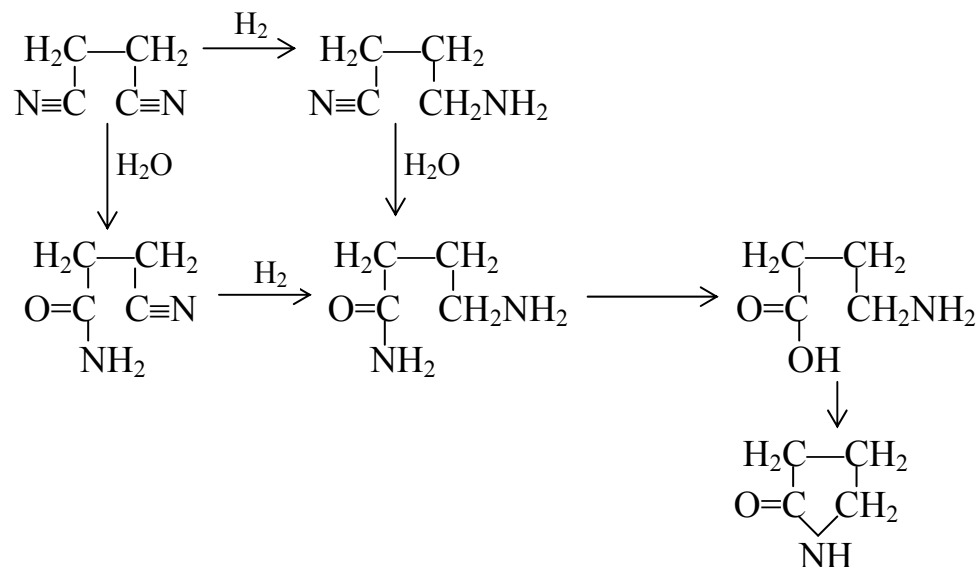


Гидрирование сукцинимида протекает в присутствии катализаторов на основе металлов VIII группы (платина, никель и кобальт) в интервалах 473-553 К и 20-60 Мпа; выход α -пирролидона не превышает 80%. Скорость гидрирования в спиртах и 1,4-диоксане на порядок выше, чем в углеводородах и простых эфирах. При участии в реакции спиртов восстановление сукцинимида протекает по следующей схеме:



α -Пирролидон может быть получен также электролитическим восстановлением сукцинимида.

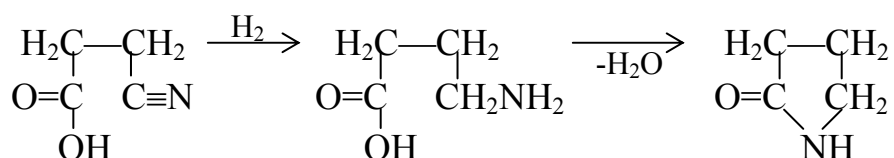
Получение α -пирролидона из динитрила янтарной кислоты. α -Пирролидон получают из динитрила янтарной кислоты по двум вариантам:



По первому варианту восстанавливают одну из нитрильных групп динитрила янтарной кислоты под давлением водорода 5–20 МПа в интервале температур 353–473 К в присутствии азотсодержащего растворителя (например, пиридина) и катализатора гидрирования (Ni/C, Pd/C, скелетные никель – никель Ренея – или кобальт). После отделения катализатора к реакционной смеси добавляют воду или водный раствор NH_4OH и проводят гидролиз второй нитрильной группы. Далее осуществляют циклизацию аминокислоты при 473–573 К в атмосфере азота под давлением 3,0–9,0 МПа. Выход α -пирролидона составляет ~ 70%.

По второму варианту проводят взаимодействие амида β -цианпропионовой кислоты с водородом в присутствии аммиака над никелем Ренея. Выход α -пирролидона достигает 85%.

Восстановление β -цианпропионовой кислоты. α -Пирролидон и его гомологи могут быть получены восстановлением β -цианпропионовой кислоты и ее эфиров:



Синтез осуществляют на никелевых катализаторах при 573 К и давлении водорода до 10 МПа.

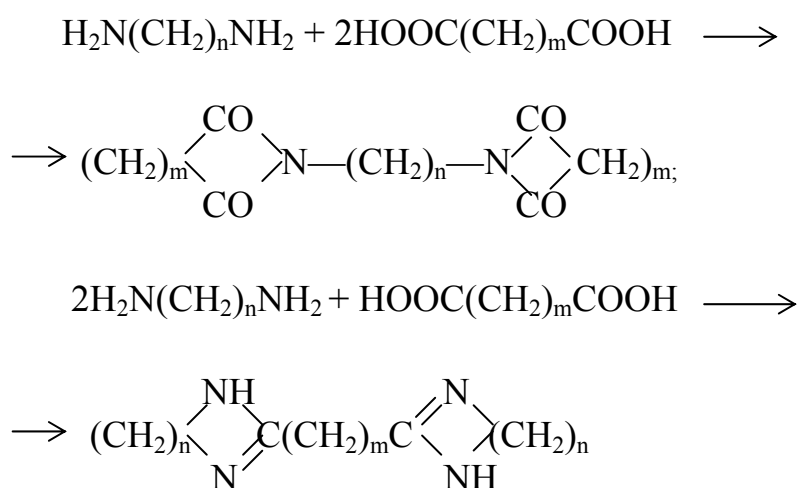
Получение α -пирролидона из γ -оксибутиронитрила. γ -Гидроксibuтиронитрил может быть превращен в α -пирролидон путем гидроли-

за в γ -гидроксибутирамид и последующей дегидратацией амида при 473-573 К. Выход α -пирролидона составляет $\sim 80\%$.

11.2. МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛИАМИДОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ДИАМИНОВ

Для получения таких полиамидов используют различные дикарбоновые кислоты и их производные, а также алифатические и ароматические диамины. Широкий выбор мономеров позволяет получать полиамиды с различными свойствами.

Значительное влияние на результат реакции поликонденсации оказывает склонность мономеров к образованию циклов, которая зависит от числа атомов углерода, азота и других элементов, находящихся между функциональными группами кислого амидамина – продукта первой стадии поликонденсации. По У. Карозерсу технически ценные продукты получают из таких диаминов и дикарбоновых кислот, в которых число имеющихся CH_2 -групп в сумме составляет, по меньшей мере, девять. Склонность таких соединений к образованию низкомолекулярных циклических имидов незначительна. Низшие дикарбоновые кислоты и низшие первичные диамины, по-видимому, не могут быть использованы в реакции поликонденсации вследствие легкости образования циклов:



Важный фактор, который необходимо учитывать при оценке результатов поликонденсации, - устойчивость функциональных групп мономера в условиях реакции. Так, склонность дикарбоновых кислот алифатического ряда к декарбонилрованию является препятствием для применения их в качестве мономера. В табл. 11.2 показано, что стабильность дикарбоновых кислот возрастает с увеличением длины углеводородной цепи, причем кислоты с четным числом метиленовых групп более устойчивы, чем кислоты с нечетным числом.

Таблица 11.2

Температура декарбосилирования дикарбоновых кислот

Кислота	Т.декарбокс., К
HOOC-COOH (щавелевая)	439-453
HOOC(CH ₂) ₂ COOH (янтарная)	563-583
HOOC(CH ₂) ₃ COOH (глутаровая)	553-563
HOOC(CH ₂) ₄ COOH (адипиновая)	573-593
HOOC(CH ₂) ₅ COOH (пимелиновая)	563-583
HOOC(CH ₂) ₆ COOH (пробковая)	613-633
HOOC(CH ₂) ₇ COOH (азелаиновая)	593-613
HOOC(CH ₂) ₈ COOH (себациновая)	623-643

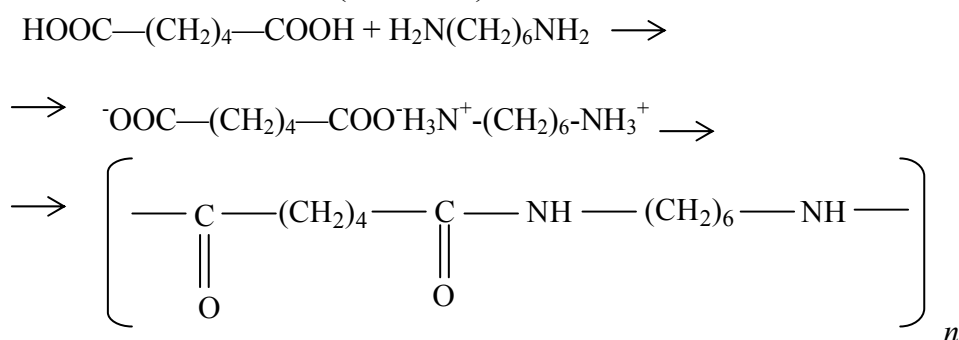
Соотношение исходных компонентов, используемых для реакции поликонденсации, влияет на молекулярную массу и качество полимера. Наилучшие результаты получаются при эквимольном соотношении мономеров. Избыток одного из них, даже в количестве 1%, увеличивает содержание низкомолекулярных продуктов конденсации. Поэтому для поликонденсации часто берут не смеси дикарбоновых кислот и диаминов, а их среднюю соль.

Отмеченные выше ограничения по использованию для поликонденсации с образованием волокнообразующих материалов алифатических дикарбоновых кислот и алифатических диаминов привели к тому, что лишь немногие из них применяются на практике. В настоящее время в промышленном масштабе производятся лишь полигексаметиленадипамид (полиамид-6,6), полигексаметиленсебацинамид (полиамид-6,10), полиамид-6,8, а также полиамид-6,9.

Волокнообразующими свойствами обладают также полиамиды, содержащие в основной цепи различные гетероатомы – кислород, серу, азот. Однако по своим физико-механическим свойствам такие полиамиды уступают описанным ранее.

11.2.1. Получение адипиновой кислоты

Полиамид-6,6 получают поликонденсацией соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (соль АГ):



Адипиновую кислоту широко применяют в качестве исходного мономера для производства полиамидов, полиэфигов и полиуретанов. Методы синтеза

адипиновой кислоты основаны на реакциях окисления циклогексана, циклогексанола, циклогексена различными окислителями, а также на реакциях озонолиза циклогексена и других ненасыщенных соединений. Адипиновую кислоту можно также получить из фурфурола через дихлорбутан и адипонитрил, карбонилированием тетрагидрофурана и другими способами.

В промышленности адипиновую кислоту преимущественно получают из циклогексана или фенола.

Синтез адипиновой кислоты из циклогексана

Процесс осуществляют в две стадии. На первой стадии проводят окисление циклогексана в циклогексанон и циклогексанол, а на второй – доокисление циклогексанона в адипиновую кислоту.

Окисление циклогексана воздухом. Окисление осуществляют в жидкой фазе при 418-448 К и 0,8-1 МПа в присутствии в качестве катализатора растворимых солей кобальта. Степень конверсии за один проход составляет 4-6%. Общий выход циклогексанона, циклогексанола, адипиновой кислоты и ее эфиров - свыше 80%.

Окисление в присутствии борной кислоты (процессы фирмы "Сайентифик дизайн и ФИН") позволяет повысить степень конверсии за проход до 10%, увеличить выход смеси циклогексанол-циклогексанон до 95% при мольном соотношении циклогексанол : циклогексанон, равном (9-10) : 1 вместо 1:1.

Дальнейшее окисление происходит с деструкцией цикла с образованием дикарбоновых кислот, среди которых преобладает кислота с тем же числом атомов углерода в цепи. Осуществить одностадийное окисление циклогексана до адипиновой кислоты с выходом более 50% не удается, поэтому оно практически не применяется. Доокисление продуктов окисления первой стадии осуществляют в двух вариантах: окислением азотной кислотой и воздухом.

Доокисление циклогексана. Реакция окисления циклогексана азотной кислотой с образованием адипиновой кислоты была впервые осуществлена Н.Д. Зелинским в 1903 г. Смесь, полученную на выходе из реактора окисления на первой стадии, обрабатывают 60%-ной азотной кислотой при давлении 0,2-1 МПа в присутствии меднованадатного катализатора. Реакция сильно экзотермична и поэтому процесс проводят в двух реакторах при 333-353 К и времени пребывания в них 57 мин. Выход адипиновой кислоты составляет 82-86% (мол.).

Окисление циклогексана воздухом проводится при 343-353 К и 0,7 МПа в присутствии ацетата меди и марганца как катализатора. В этом процессе выход адипиновой кислоты не столь высок, однако здесь меньше проблем с коррозией, что является значительным его достоинством.

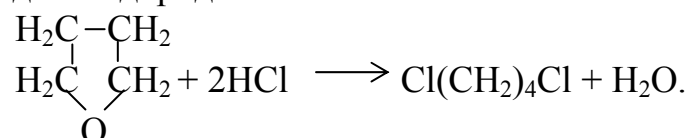
Окисление циклогексана тетраоксидом азота. В промышленности разработан вариант получения адипиновой кислоты окислением циклогексана и его производных тетраоксидом азота. Окисление протекает в мягких условиях при 293-333 К и 0,10-0,3 МПа в жидкой фазе, при этом оксид азота восстанавлива-

ется до азота. В результате окисления получается смесь адипиновой, глутаровой, янтарной и щавелевой кислот.

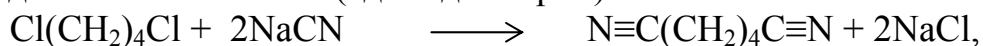
Синтез адипиновой кислоты из тетрагидрофурана

Тетрагидрофуран получают гидрированием фурфурола или фурана, которые в свою очередь, получают из пентозанов - отходов продуктов сельского хозяйства.

Адипиновую кислоту можно получить из тетрагидрофурана через дибром- или дихлорбутан, образующийся при взаимодействии тетрагидрофурана с хлоридом или бромидом водорода:



Далее дихлорбутан обрабатывают цианидом натрия для получения динитрила адипиновой кислоты (адиподинитрил):



из которого омылением получают адипиновую кислоту.

Синтез адипиновой кислоты из фенола

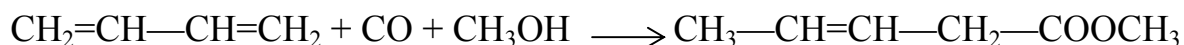
По этому способу на первой стадии фенол гидрируют до циклогексанола в присутствии никелевого катализатора при ~423 К и 0,3 МПа. Конверсия фенола за один проход составляет 99,5%. На второй стадии проводят окисление циклогексанола в адипиновую кислоту, которое катализируется азотной кислотой в присутствии соединений ванадия или меди. Мольный выход адипиновой кислоты в расчете на превращенный фенол составляет 85-90% от теоретического.

Другие промышленные методы синтеза адипиновой кислоты

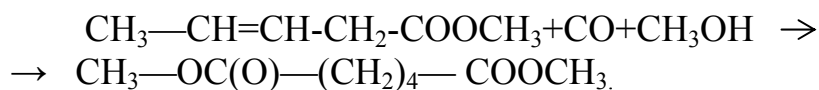
Прямое окисление циклогексана в уксусной кислоте (процесс фирмы "Асахи" (Япония)). Процесс осуществляют при 363-373 К в присутствии в качестве катализатора ацетата кобальта, конверсия за один проход составляет 50-75%..

Карбометоксилирование бутадиена (процесс фирмы "БАСФ"). Процесс проводят в две стадии.

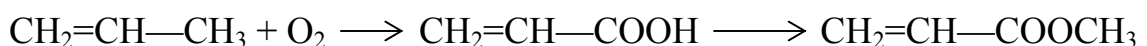
На первой стадии бутадиен реагирует с оксидом углерода и метанолом при 393 К и 6,0 МПа. В качестве катализатора используют октакарбонил кобальта, модифицированный азотсодержащими соединениями:



На второй стадии ненасыщенный эфир подают в другой реактор со свежей смесью CO и CH₃OH. Реакция протекает при 458 К и при более низком давлении - 3 МПа. Метиладипинат образуется с выходом 75%.



Димеризация метилакрилата. Процесс включает стадии окисления пропилена в акриловую кислоту с последующей этерификацией кислоты метанолом:



Полученный метилакрилат димеризуют в присутствии PdCl₂ и бензонитрила в качестве катализатора при 353 К в атмосфере азота. За 35 мин Степень конверсии за один проход составляет 45% при селективности по линейному димеру 92% (мол.):



Гидрированием и последующим гидролизом диэфира получают адипиновую кислоту.

11.2.2. Получение адиподинитрила

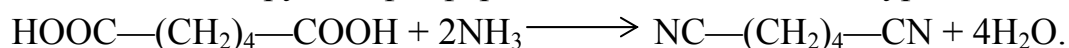
Адипонитрил (гександинитрил-1,6) – бесцветная маслянистая жидкость с т. заст. 276,5 К и т. кип. 568 К.

Адипонитрил используют главным образом для получения гексаметилендиамина. Его мировое производство превышает 1 млн. т/ в год.

Производство адиподинитрила базируется на трех видах сырья: адипиновой кислоте, бутадиене и акрилонитриле.

Синтез адиподинитрила из адипиновой кислоты

Реакция катализируется фосфорной кислотой согласно уравнению:



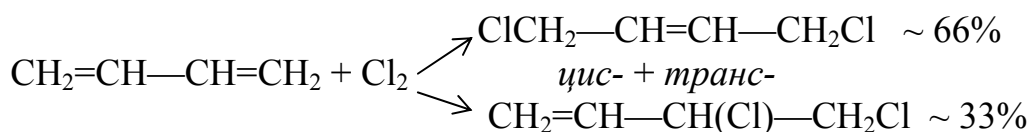
Первоначально в парофазном процессе смесь аммиака и адипиновой кислоты в объемном соотношении 20:1 при 573-623 К превращали на фосфорнокислотном катализаторе в адипонитрил с селективностью по адипонитрилу 80%. В настоящее время процесс ведут в жидкой фазе по технологии, разработанной фирмами "Империал Камикал Индастриз" и "Монсанто" в расплаве кислоты при 473-573 К в присутствии фосфорной кислоты. Селективность по адипонитрилу составляет 90%.

Синтез адиподинитрила из бутадиена

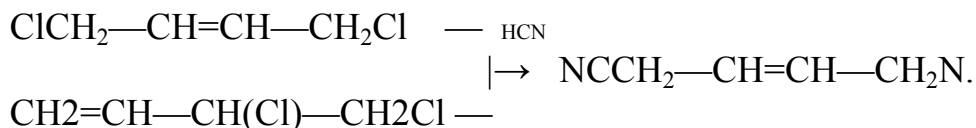
Адиподинитрил из бутадиена может быть получен двумя методами: через дихлорбутены и прямым гидроцианированием.

Способ получения адиподинитрила через хлорирование бутадиена был разработан и реализован в промышленности фирмой "Дюпон" в 1950 г. Он включает три стадии: хлорирование бутадиена, гидроцианирование дихлорбутенов и гидрирование дицианбутенов.

Некаталитическое хлорирование бутадиена осуществляют в паровой фазе. В интервале температур 398-503 К при избытке бутадиена общая селективность по дихлорпроизводным бутадиена 96 %:



Гидроцианирование дихлорбутенов проводят в жидкой фазе при ~353 К в присутствии в качестве катализатора комплекса цианида меди.

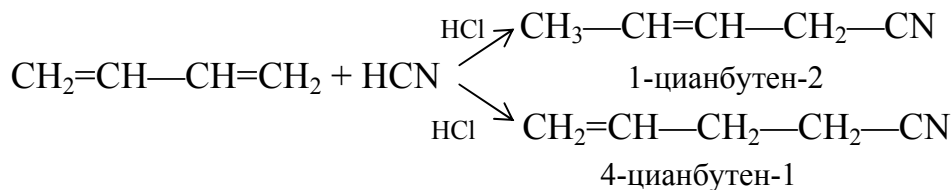


Селективность процесса составляет около 95%.

Гидрирование дицианбутенов проводят в паровой фазе при 573 К на палладиевом катализаторе. Селективность процесса составляет 95-97%.

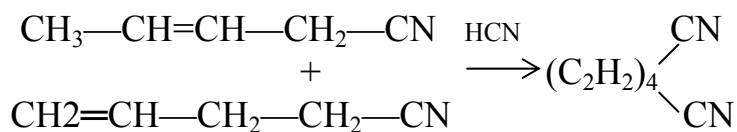
Технология прямого цианирования бутадиена была разработана и реализована в промышленных условиях фирмой "Дюпон" в 1971 г. Способ осуществляется в две стадии.

На первой стадии сухая смесь бутадиена и хлорида водорода смешивается с циангидрином и азотом в мольном соотношении бутадиен: HCN:N₂:HCl = 1:1:1:0,1 в присутствии в качестве катализатора хромата меди или магния при 483-493 К. В течение менее 1 ч смесь превращается в эту смесь превращается в смесь дицианбутенов:



На второй стадии смесь линейных цианбутенов вновь обрабатывают циангидрином в присутствии в качестве катализатора комплекса никельтетра

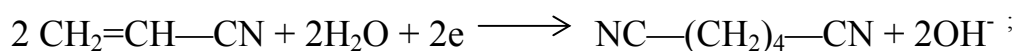
толуолфосфита и SnCl_2 в качестве сокатализатора.



Синтез адипонитрила из акрилонитрила электрохимическим методом

Димеризация акрилонитрила, совмещенная с гидрированием, осуществляется электрохимическим методом, который был разработан в 60-е годы фирмой "Монсанто" и реализован в промышленности как метод электрогидродимеризации. Другие фирмы, производящие полиамид-6,6 - «Асахи», "Дюпон", "Халкон", - разработали различные варианты этого процесса, по которым реакция проводится в электрохимической ячейке согласно схеме:

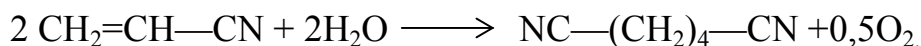
на катоде



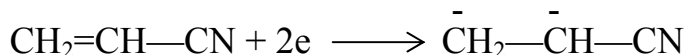
на аноде



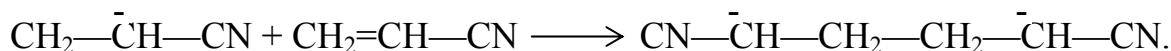
суммарная реакция



Двухэлектронный механизм реакции предполагает образование дианиона :



$\bar{\text{C}}$ последующей димеризацией с другой молекулой акрилонитрила:



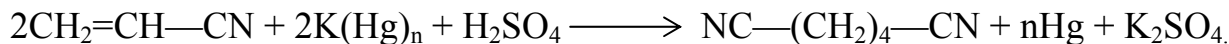
Образующийся дианион нейтрализуется протонами, получаемыми электролизом воды:



Однако электрохимический способ получения адипонитрила отличается высоким потреблением энергии. Поэтому более перспективными являются чисто химические способы димеризации акрилонитрила.

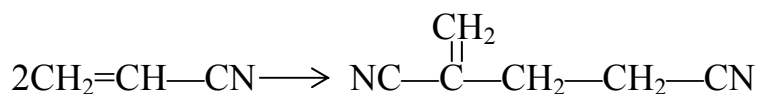
Каталитическая димеризация акрилонитрила

Процесс фирмы «Мицуи Тоатсу». В этом процессе в качестве гидрирующего агента используют амальгаму калия (в формамиде):



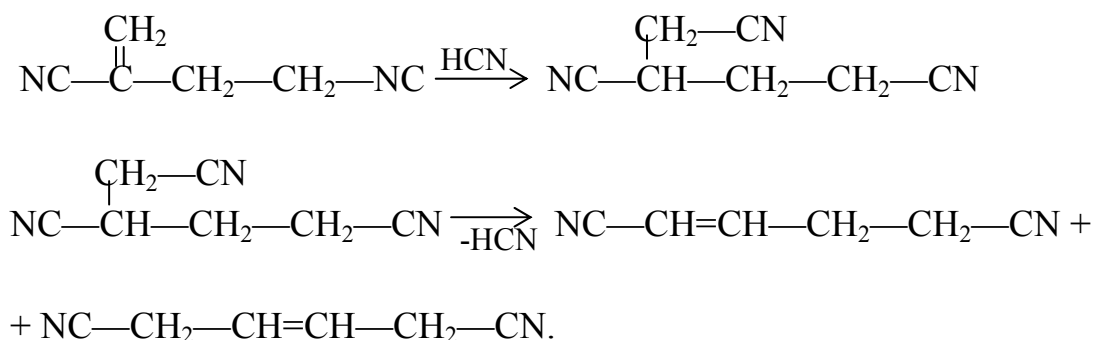
Процесс фирмы "Халкон". Фирма "Халкон" разработала двухстадийный процесс димеризации акрилонитрила.

На первой стадии акрилонитрил димеризуется в метилен-глутародинитрил:



Реакция протекает в жидкой фазе в присутствии в качестве катализатора цинк-*n*-толуиленилцинксulfоната и триэтиламина.

На второй стадии разветвленный динитрил изомеризуется в присутствии 0,5% (мол.) цианида лития:



В результате получают 1,4-дицианбутены-1 и -2 с селективностью более 83% при степени конверсии за один проход более 70%.

Далее дицианбутены гидрируют на никеле Ренея в адиподинитрил или непосредственно в гексаметилендиамин.

Процесс фирмы "Империал Кемикал Индастриз". В процессе этой фирмы при димеризации сразу образуются линейные димеры. Катализатором служит фосфинит или фосфонит, используемый, как правило, в присутствии спирта (в качестве донора протона) при 303-373 К. Выход линейных димеров-1,4-дицианобутонов-1 и -2 - превышает 95%. Их гидрируют так же как и в предыдущем процессе.

11.2.3. Получение гексаметилендиамина

Гексаметилендиамин (гександиамин-1,6; 1,6-диаминогексан) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ представляет собой бесцветные кристаллы со слабым аммиачным запахом; т. пл. 312-315 К, т. кип. 477-478 К.

Гексаметилендиамин был впервые синтезирован В.А. Солониной в 1896 г. взаимодействием пробковой кислоты с бромом и NaOH (реакция Гофмана).

Практически весь производимый в мире гексаметилендиамин используется для производства полиамида-6,6 (95%) и гексаметилендиизоцианата $\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}=\text{C}=\text{O}$. Последний применяют для производства некоторых полиуретанов, полиимидов и других полимеров.

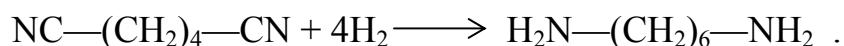
Гексаметилендиамин получают каталитическим гидрированием адиподинитрила или через промежуточное получение гександиола-1,6. Процессы получения гексаметилендиамина из адипиновой кислоты и диамина представлены на схеме 11.2.

Синтез гексаметилендиамина из адипиновой кислоты

Достоинством этого процесса (см. схему 11.2) является то обстоятельство, что гексаметилендиамин может быть получен именно из адипиновой кислоты.

На первой стадии происходит испарение адипиновой кислоты в газообразном аммиаке и дегидратирование газообразной смеси с образованием динитрила.

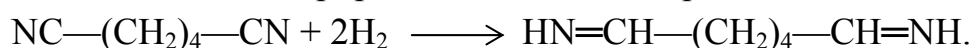
На второй стадии - гидрирование адиподинитрила:



Процесс осуществляют на кобальтовом или медном катализаторе при давлении 60-65 МПа и температуре 373-408 К. Селективность процесса составляет 90-95%.

Фирма "Рон Пуленк" разработала процесс получения гексаметилендиамина при низком давлении. Процесс проводят при 348 К и 3 МПа в жидкой фазе с использованием суспензии никелевого катализатора в едком натре. Селективность по гексаметилендиамину составляет 99%.

Основным побочным продуктом реакции являются диимины, образующиеся из-за неполного гидрирования адиподинитрила:



Имины могут реагировать с аминами с образованием вторичных и третичных аминов.

Получение гексаметилендиамина из адипиновой кислоты практически лишено существенных недостатков и поэтому наиболее широко распространено в промышленности.

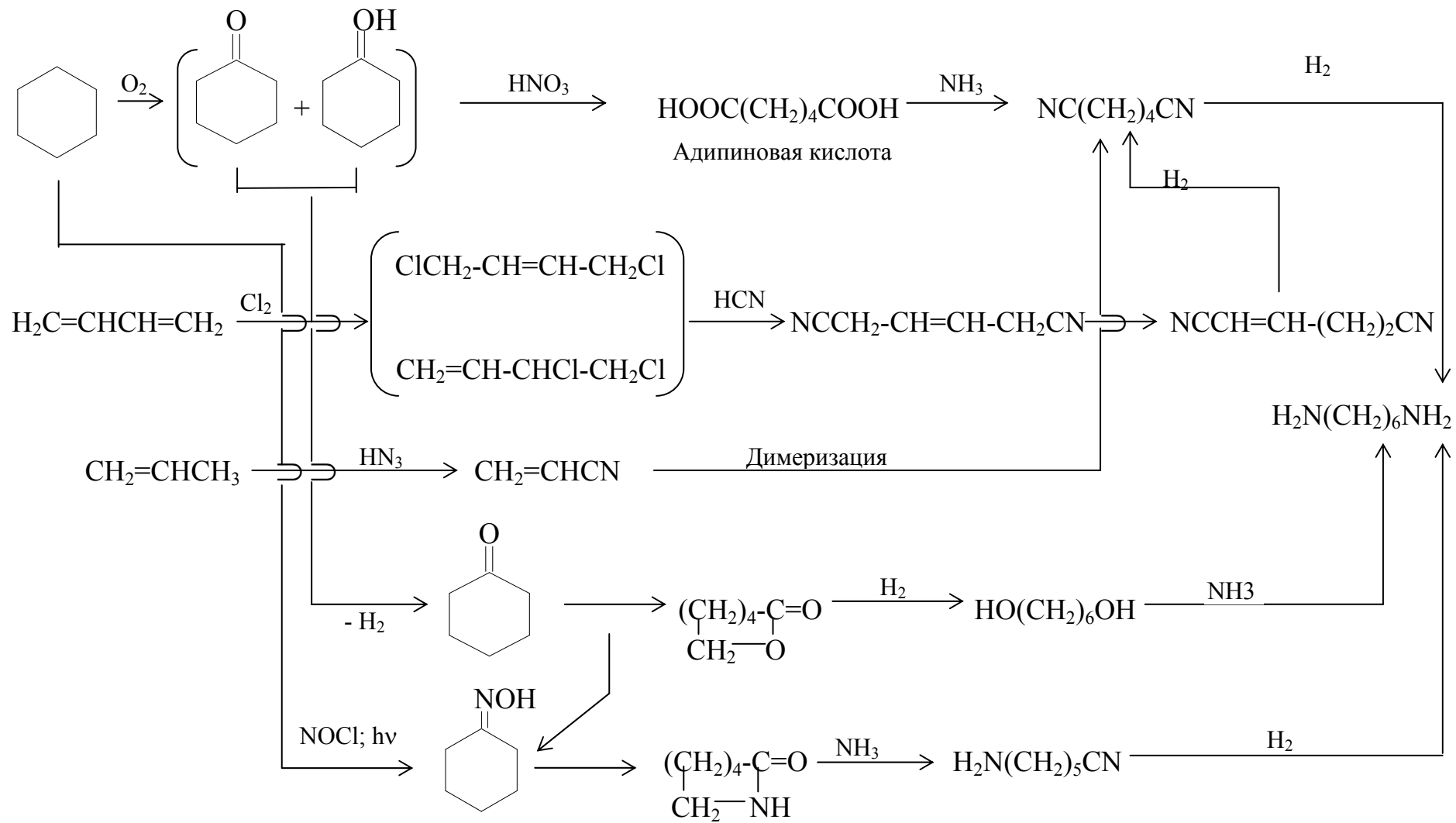


Схема 11.2

Синтез гексаметилендиамина через гександиол-1,6

Фирма "Селаниз" разработала и реализовала в промышленности трехстадийный процесс получения гексаметилендиамина через промежуточное образование гександиола-1,6. На первой стадии циклогексан окисляют при 423 К и давлении 3,3 МПа для получения смеси адипиновой кислоты и гидроксикапроновой кислоты. Смесь кислот этерифицируют гександиолом, полученным предварительно.

На второй стадии эфир подвергают гидрогенолизу с получением гександиола-1,6, который подвергают очистке.

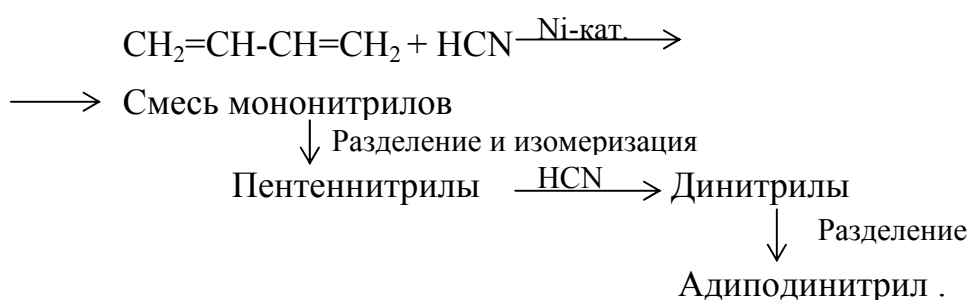
На третьей стадии диол аминируют аммиаком на катализаторе Ni Ренея при 473 К и 23,0 МПа. Гексаметилендиамин получают с выходом 90% (мол.). В качестве побочных продуктов образуются гексаметиленимин и 6-аминогексан.

Достоинством этого процесса является возможность объединения стадий получения циклогексана и стадии получения исходного соединения в производстве адипиновой кислоты. К недостаткам процесса следует отнести его многостадийность и низкое качество образующегося амина.

Синтез гексаметилендиамина из бутадиена

Впервые этот процесс был разработан и освоен в промышленном масштабе фирмой "Дюпон". Схематически он представлен на схеме 11.2. Выход адиподинитрила в этом процессе почти такой же, как и в процессе на основе адипиновой кислоты. Несмотря на такие достоинства процесса, как низкая стоимость бутадиена, достаточно высокие степень конверсии и выход продукта, использование значительных количеств цианистого водорода и хлора отрицательным образом сказывается на капитальных расходах.

Позднее фирма "Дюпон" разработала более перспективный с коммерческой точки зрения процесс получения гексаметилендиамина из бутадиена без применения хлора. В результате этого стоимость адиподинитрила удалось понизить на 15%. Основные стадии усовершенствованного процесса:



Другой способ получения адиподинитрила из бутадиена был разработан фирмой "Эссо Рисерч энд Инжиниринг". По этому способу бутадиен взаимодействует с цианидами иода и меди. При этом образуется медноиодного комплекс дегидроадиподинитрила, который затем обрабатывают HCN для повышения

выхода дегидроадиподинитрила и восстановления цианидов иода и меди. Возможность рециркуляции компонентов, образующих комплексное соединение, делает этот процесс экономически довольно выгодным.

Димеризация акрилонитрила

Этот процесс был создан фирмой "Монсанто" и реализован в промышленности в 1965 г. (см. Схему 11.2). Акрилонитрил, полученный из пропилена, растворяется в водном растворе тетраэтиламмоний-*n*-толуолсульфоната в электролитической ванне. Димеризация осуществляется в результате протекания восстановительных реакций на катоде. Главным достоинством этого способа является использование в качестве исходного сырья дешевого акрилонитрила, а недостатком - сравнительно большое потребление энергии.

11.2.4. Получение других мономеров для синтеза полиамидов

Для синтеза полиамидов можно использовать также димеры ненасыщенных карбоновых кислот, получаемых из природных масел. Однако эти полимеры имеют чрезвычайно низкие температуры плавления, низкую степень кристалличности и невысокий начальный модуль, что препятствует их применению для выработки волокон.

Для увеличения растворимости и прозрачности полиамида при его получении можно использовать разветвленные дикарбоновые кислоты, в частности, α -, α -диэтиладипиновую и α -этил-пробковую кислоты. Волокна из таких полимеров обладают хорошей способностью к холодной вытяжке. Однако из-за низкой кристалличности прочность этих волокон очень мала. Такой же небольшой прочностью обладают волокна на основе *N*-алкилированных диаминов, в то же время они высокоэластичны, что позволяет использовать их для изготовления некоторых бытовых изделий.

Волокна, полученные из высших ненасыщенных дикарбоновых кислот и первичных диаминов, обладая малой прочностью и низкой термостойкостью, значительно превосходят промышленные образцы полиамидов-6 и -6,6 стойкостью к γ -облучению.

Таким образом, увеличение длины углеродной цепи в кислоте или амине, разветвление основной полимерной цепи или введение в нее гетероатомов приводит к уменьшению степени кристалличности полимера, что, в свою очередь, ведет к снижению температуры плавления и ухудшению волокнообразующих свойств.

Поэтому с учетом изложенного выше можно было бы ожидать наличие интересных свойств у полиамидов на основе щавелевой кислоты:

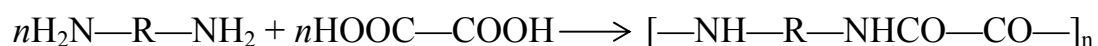


Таблица 11.3

**Температура плавления полиамидов
на основе (n-аминоалкилфенил)карбоновых кислот**

Аминокислота	Т. пл. полиамида, К	Волокна
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—CH}_2\text{COOH}$ <i>n</i> -Аминометилфенилуксусная кислота	623-628	-
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—(CH}_2\text{)}_2\text{COOH}$ β -(<i>n</i> -Аминометилфенил)пропионовая кислота	568-573	Непрочные
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—(CH}_2\text{)}_3\text{COOH}$ γ -(<i>n</i> -Аминометилфенил)масляная кислота	538-540	Прочные
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—(CH}_2\text{)}_4\text{COOH}$ δ -(<i>n</i> -Аминометилфенил)валериановая кислота	500-506	Прочные
$\text{H}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—CH}_2\text{COOH}$ <i>n</i> -Аминоэтилфенилуксусная кислота	552-556	Прочные
$\text{H}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—(CH}_2\text{)}_2\text{COOH}$ β -(<i>n</i> -Аминоэтилфенил)пропионовая кислота	648-655	Непрочные
$\text{H}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—(CH}_2\text{)}_3\text{COOH}$ γ -(<i>n</i> -Аминоэтилфенил)масляная кислота	495-497	Прочные
$\text{H}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—(CH}_2\text{)}_4\text{COOH}$ δ -(<i>n</i> -Аминоэтилфенил)валериановая кислота	546-548	Прочные

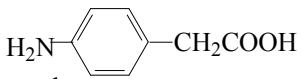
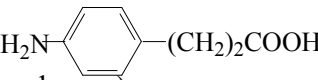
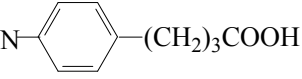
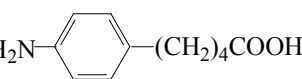
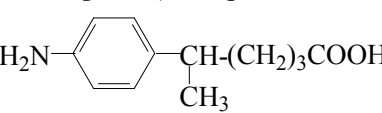
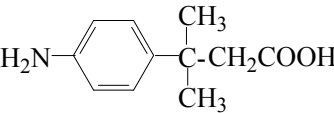
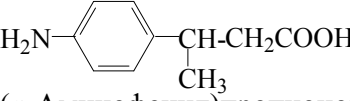
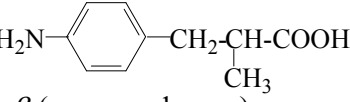
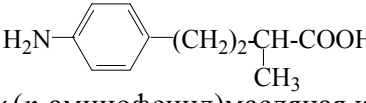
Действительно, полиоксамидами имеют более высокие температуры плавления, чем, например, соответствующие полиадипамиды (т. пл. полиамида-6,6 503-533 К). Однако полное отсутствие метиленовых групп в кислоте приводит к чрезмерной жесткости цепи и хрупкости полимеров, что препятствует прядению из

них волокон. Этот недостаток устраняется применением диаминов, содержащих не менее восьми метиленовых групп, а также разветвленных диаминов. Из таких полимеров получают полиоксамидные волокна, которые, обладая несколько меньшей прочностью, чем полиамиды-6 и -6,6, превосходят их по химической стойкости, начальному модулю и сопротивлению усталости.

Введение в молекулу полиамида фениленовых циклов между алкиленовыми группами приводит к повышению его температуры плавления, при этом полимеры на основе *n*-(аминоалкилфенил)карбоновых кислот способны к образованию прочных волокон (табл. 11.3).

Таблица 11.4

Температура плавления полиамидов на основе (*n*-аминофенил)карбоновых кислот

Аминокислота	Т. пл. полиамида, К
 <i>n</i> -Аминофенилуксусная кислота	до 633
 β -(<i>n</i> -Аминофенил)пропионовая кислота	до 633
 γ -(<i>n</i> -Аминофенил)масляная кислота	603
 δ -(<i>n</i> -Аминофенил)валериановая кислота	608
 ϵ -Метил- γ -(<i>n</i> -Аминофенил)валериановая кислота	463
 β,β -Диметил- β -(<i>n</i> -аминофенил)пропионовая кислота	433
 β -Метил- β -(<i>n</i> -Аминофенил)пропионовая кислота	563
 α -Метил- β -(<i>n</i> -аминофенил)пропионовая кислота	588
 α -Метил- γ -(<i>n</i> -аминофенил)масляная кислота	533

Из приведенных данных следует, что способность к волокнообразованию в основном увеличивается с ростом длины углеродной цепи между бензольным циклом и обеими функциональными группами. Однако наличие в *пара*-положении одинаковых по размеру цепей приводит к снижению прочности волокна.

Значительное повышение температур плавления полиамидов наблюдается в том случае, если аминогруппа в соединениях этого типа связана с бензольным циклом (табл. 11.4). В приведенном ряду соблюдается обычная закономерность: температуры плавления в основном снижаются с увеличением длины алифатической цепи. Аминокислоты *изо*-строения образуют полиамиды с более низкими температурами плавления, но именно такие полимеры обладают волокнообразующими свойствами.

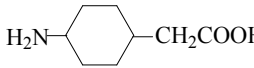
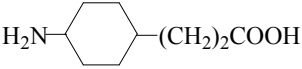
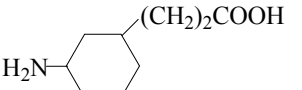
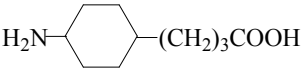
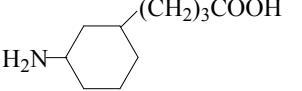
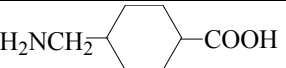
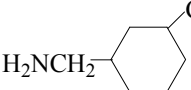
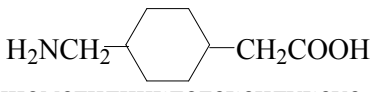
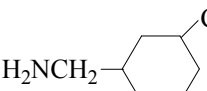
Из *о*- и *м*-ацетамидобензойных кислот образуются неокрашенные термопластичные полимеры, которые не разлагаются при нагревании на открытом пламени до 673 К. Полимер на основе *пара*-изомера устойчив до температуры 973 К и не теряет массы при 773 К.

Введение в звено мономера циклогексанового цикла также повышает температуру плавления полиамида по сравнению с алифатическими полиамидами (табл. 11.5). Из таблицы видно, что у полимеров на основе *транс-пара*-изомера температуры плавления выше, чем у полимеров соответствующих *цис*-изомеров, тогда как в случае *мета*-изомеров наблюдается обратная зависимость.

Таблица 11.5

**Температура плавления полиамидов
на основе гексаметилендиамина и различных аминокислот**

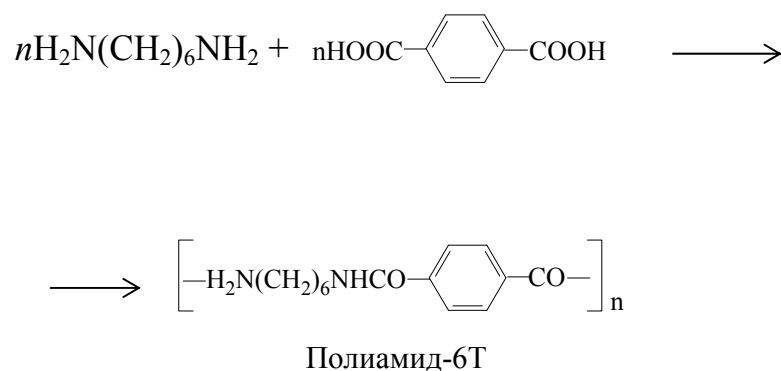
Аминокислота	Т. пл. полиамида, К				Образование волокон
	цис-изомер	транс-изомер	смесь изомеров	лактам	
1	2	3	4	5	6
 <i>n</i> -Аминоциклогексанкарбоновая кислота	-	-	-	> 673 (разл.)	-
 <i>m</i> -Аминоциклогексанкарбоновая кислота	-	-	-	> 673 (разл.)	-

 <i>n</i> -Аминоциклогексилуксусная кислота	658-485	783-789	> 673 (разл.)	> 673 (разл.)	<i>цис</i> -Изомер образует волокна, <i>транс</i> -изомер не образует
 β -(<i>n</i> -Аминоциклогексил)пропионовая кислота	473-477	763 (разл.)	-	-	<i>цис</i> -Изомер образует волокна, <i>транс</i> -изомер не образует
 β -(<i>m</i> -Аминоциклогексил)пропионовая кислота	573-578	443-448	-	-	<i>цис</i> - и <i>транс</i> -Изомеры образуют волокна
 γ -(<i>n</i> -Аминоциклогексил)-масляная кислота	468-473	617-625	-	-	Не образуют волокна
 γ -(<i>m</i> -Аминоциклогексил)-масляная кислота	573-578	428-433	-	-	<i>Цис</i> - и <i>транс</i> -изомеры образуют волокна
 <i>n</i> -Аминометилциклогексан-карбоновая кислота	-	-	623-633	-	-
 <i>m</i> -Аминометилциклогексан-карбоновая кислота	-	-	Полимер получить не удалось		
 <i>n</i> -Аминометилциклогексилуксусная кислота	-	696-701	-	388-403	-
 <i>m</i> -Аминометилциклогексилуксусная кислота	-	-	-	570	-

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10} \text{---} (\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ <i>β</i> -(<i>n</i> -Аминоэтилциклогексил)пропионовая кислота	-	-	535-544	-	Образуются прочные волокна
---	---	---	---------	---	----------------------------

Очень высокие температуры плавления имеют полимеры на основе *транс-пара*-циклогександикарбоновой кислоты: 670 – 676 К. Циклогександикарбоновые кислоты, молекулы которых содержат карбоксильные группы в *орто*- и *мета*-положениях, образуют полиамиды с более низкими температурами плавления.

Наиболее изученным волокном этого типа является полиамид-6Т, получаемый из гексаметилендиамина и терефталевой кислоты:



По плотности, гигроскопичности, устойчивости к истиранию и эластичности полиамид-6Т аналогичен полиамиду-6,6. По температуре плавления и термостойкости он превосходит и полиамид-6,6 и полиэфирное волокно. Отмеченные свойства делают его перспективным для изготовления шинного корда.

В табл. 11.6 приведены свойства полиамида-6Т и полиамида-6,6.

Таблица 11.6

Сравнительные характеристики полиамида-6Т и полиамида-6,6

Показатель	Полиамид-6Т	Полиамид-6,6
Т. пл., К	643	538
Т. стекл., К	453	333
d_4^{20} , г/см ³	1210	1140

Прочность, г/денье	4,5	4,9
Удлинение, %	35	57
Начальный модуль, г/денье	45	15
Остаточная прочность после 5- часового нагревания, %:		
при 423 К	100	85
при 458 К	100	40
при 493 К	60	0
Цвет после нагревания на воздухе при 493 К в течение 1 ч	Слегка желтый	Темно-коричневый

Прочность волокна, изготовленного из полиамида-6,6, имеющего более длинный алифатический фрагмент в цепи, по сравнению с прочностью волокна из полиамида-6Т заметно не меняется, а температура плавления снижается.

Применение разветвленных диаминов приводит к уменьшению кристалличности полимера и ухудшению волоконобразующих свойств.

Модификация полиамида 6,6 путем замены гексаметилендиамина циклическими диаминами имеет хорошие перспективы. В этом случае влияние изменения строения звена значительно сильнее.

Большинство ароматических диаминов образует с адипиновой кислотой полимеры, температура плавления которых находится в пределах 553-623 К, т.е. выше температуры плавления полиамида-6,6. Интересно отметить, что полимер, образованный адипиновой кислотой и *o*-фенилендиамином характеризуется очень низкой температурой плавления. Замена *o*-фенилендиамина на *m*-фенилендиамин приводит к образованию волоконобразующего полимера с высокой температурой плавления (623 К). Волоконобразующий полимер на основе адипиновой кислоты и 2,4,6-триметил-*m*-фенилендиамина имеет еще более высокую температуру плавления.

Представляют интерес и некоторые циклические диамины. Например 1,4-диаминотетрагидроиндол и 4,4'-диимнодициклогексилметан дают волоконобразующие полимеры с т. пл. выше 573-603 К.

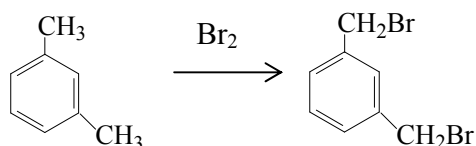
11.2.5. Получение *m*-ксилилендиамина

Полиамид 8,6 (см. табл. 11.1) получают поликонденсацией *m*-ксилилендиамина и адипиновой кислоты. Температура плавления и прочность этого полимера такие же, как у полиамида-6,6, а по теплостойкости и модулю Юнга полиамид-8,6 превосходит его и поэтому перспективнее для применения в качестве шинного корда. Однако область применения полиамида-8,6 ограничивается из-за сильного снижения теплостойкости во влажном состоянии.

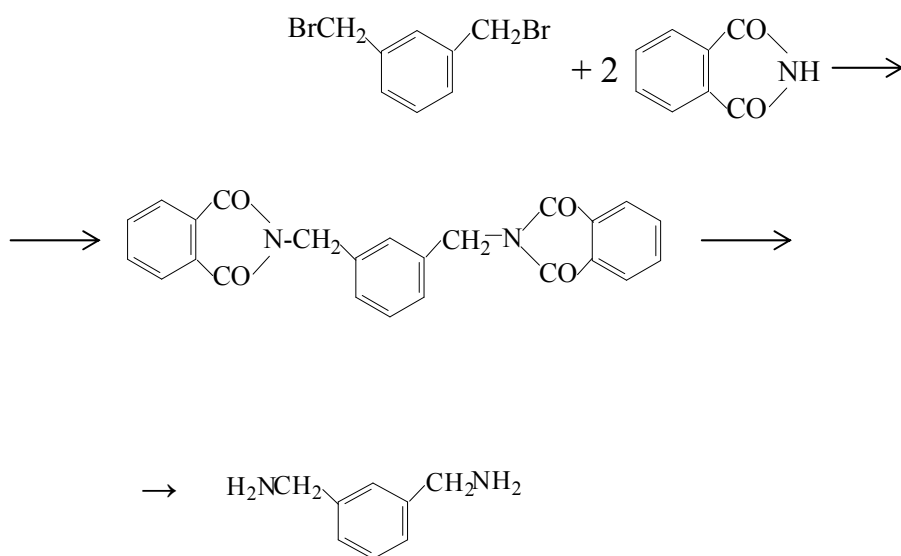
Процессы получения адипиновой кислоты рассмотрены в разделе 11.2.1. Другой мономер – *m*-ксилилендиамин – может быть получен несколькими путями из *m*-ксилола.

*Бромирование *m*-ксилола*

m-Ксилилендиамин может быть получен через стадию бромирования *m*-ксилола. Сначала бромированием *m*-ксилола в боковые цепи получают его бромметильное производное

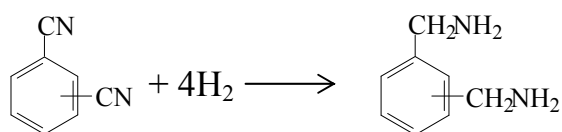
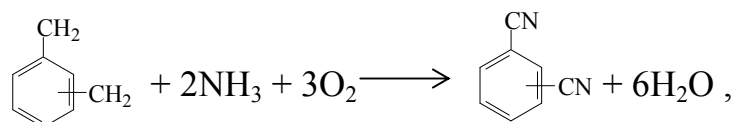


которое по реакции с *o*-фталимидом превращают в *m*-ксилилендиамин. Реакцию проводят при 473 К в присутствии порошкообразного карбоната калия. Полученное фталимидное производное обрабатывают концентрированной соляной кислотой с образованием ксилилендиамина:



Окислительный аммонолиз

Перспективным промышленным методом получения ксилолендиамина из ксилолов является процесс окислительного аммонолиза, разработанный фирмой "Шова Денко" (Япония).



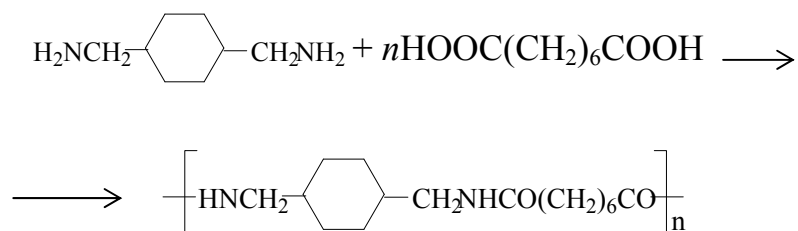
В этом процессе используют *n*- и *m*-ксилолы или их смеси. Получение ксилолендиамина включает две стадии. Сначала осуществляют окислительный аммонолиз ксилола с образованием динитрила, который затем гидрируют в целевой продукт.

В качестве катализатора в этом процессе используются бинарные смеси металлов: Mo-Fe, Mo-Ni или Mo-Co. Особенно активным катализатором образования динитрила терефталевой кислоты является Mo-Fe в соотношении 1:3.

11.3. МОНОМЕРЫ ДЛЯ ДРУГИХ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИАМИДОВ

11.3.1. Получение волокнообразующих полиамидов на основе пробковой кислоты и 1,4-диаминометилциклогексана

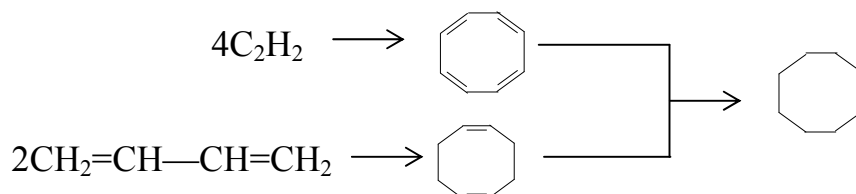
Поликонденсацией пробковой кислоты и 1,4-диаминометилциклогексана



получают волокнообразующий полимер, обладающий рядом ценных свойств.

Синтез пробковой кислоты

Пробковую кислоту в промышленном масштабе получают из ацетилена или бутадиена по следующей схеме:



Последующее окисление насыщенного цикла азотной кислотой проводят в присутствии катализатора или озонем:



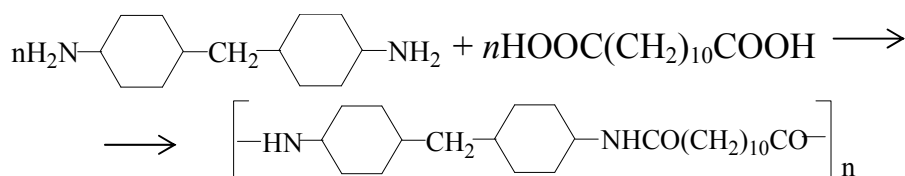
Однако применение соответствующего полимера ограничено его высокой стоимостью.

Синтез 1,4-диаминометилциклогексана

1,4-Диаминометилциклогексан получают гидрированием *n*-ксилилен-диамина. Последний получают методами, аналогичными тем, которые применяют для получения *мета*-изомера.

11.3.2. Получение волокнообразующих полиамидов на основе декандикарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодициклогексилметана

Поликонденсацией декандикарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодициклогексилметана

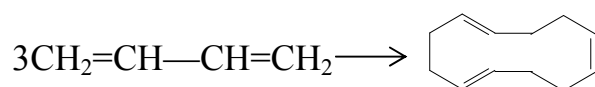


получают полимер, из которого специалисты фирмы "Дюпон" вырабатывают волокно "куана", обладающее исключительными свойствами, превосходящими

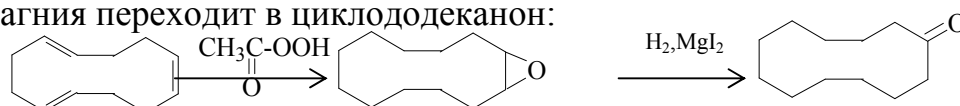
свойства многих известных бытовых волокон. Оно имеет прочность 3,6 г/денье, удлинение при разрыве 37,8% и начальный модуль 34,5 г/денье, восстанавливает длину после вытягивания, устойчиво к загрязнениям и влаге, сохраняет прочность при повышенной температуре, обладает малым удельным весом и отличной крашиваемостью.

Синтез декандикарбоновой кислоты

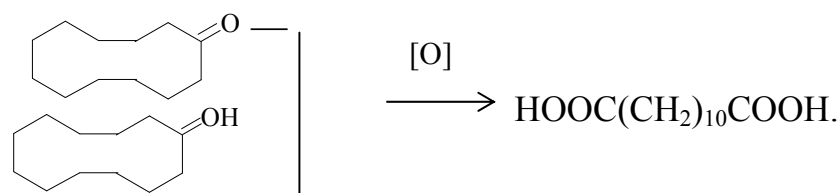
Декандикарбоновую кислоту получают из бутадиена, который подвергают циклотримеризации с образованием циклододекатриена-1,5,9:



Далее углеводород обрабатывают надуксусной кислотой с получением эпоксисоединения, которое после гидрирования и перегруппировки под действием иодида магния переходит в циклододеканон:

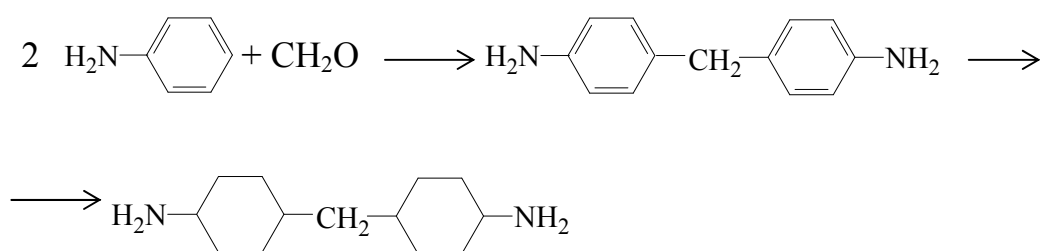


Полученный эпексид можно гидрировать до циклододеканола. Циклододеканол и циклододеканон окисляют 50-70%-ной азотной кислотой в присутствии катализатора – смеси NH_4VO_3 и меди при 333 К - или воздухом в ледяной уксусной кислоте в присутствии марганца. В результате окисления получается декандикарбоновая кислота:



Синтез 4,4'-диаминодициклогексилметана

4,4'-Диаминодициклогексилметан получают путем конденсации анилина с формальдегидом в присутствии в качестве катализатора соляной кислоты. Полученный 4,4'-диаминодифенилметан гидрируют под давлением 30,0 МПа и при 513 К в присутствии кобальтового катализатора:



11.4. Мономеры для полностью ароматических полиамидов

Ароматические полиамиды, полученные из тере- и изофталевой кислот, отличаются от алифатических полиамидов (например, полиамидов-6 и -6,6) более высокой температурой плавления: как правило, она превышает 573 К. Так, терефталевая кислота при конденсации с N,N-дифенил-*n*-фенилендиамином образует волокнообразующий полимер с т. пл. 663 К. Волокнообразующий полимер, полученный из терефталевой кислоты и пиперазина, имеет т. пл. 623-673 К.

Полиамиды из терефталевой кислоты по сравнению с полиамидами на основе изофталевой кислоты имеют несколько более высокие температуры плавления. Например, 2,5-диметилпиперазин (*транс*-форма) с терефталевой кислотой образует волокнообразующий полимер в вакууме с т. разл. выше 673 К. Аналогичный полимер, приготовленный на основе изофталевой кислоты, имеет т. пл. 588 К. Волокнообразующий полимер, синтезированный из терефталевой кислоты и 4,4-диаминодициклогексилметана, плавится при 648 К. В случае полимера изофталевой кислоты т. пл. равна 473 К.

Для получения полимеров из ароматических дикарбоновых кислот и пиперазинов используют сами кислоты или их производные: эфиры, ангидриды, хлорангидриды, амиды. Для синтеза из циклоалифатических диаминов применяют кислоты, из ароматических диаминов – хлорангидриды кислот.

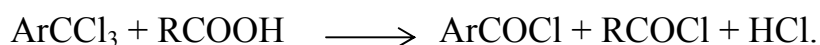
11.4.1. Получение хлорангидридов ароматических кислот

Существует несколько методов получения хлорангидридов ароматических кислот, из которых наиболее эффективны синтезы из ксилолов и синтез из кислот тионильным методом.

Синтез хлорангидридов из ксилолов

Хлорангидриды из ксилолов получают следующим образом. Сначала ксилолы хлорируют в боковые цепи в паровой фазе и при УФ-облучении. Образовавшиеся трихлорметильные производные подвергают частичному омылению кисло

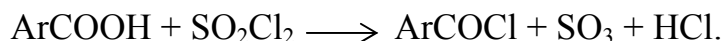
тами. В результате получают два хлорангидрида и HCl:



Реакцию проводят в присутствии катализатора – хлориды железа или цинка – при 423-428 К или в его отсутствие при более высокой температуре - 543-603 К.

Тионильный метод

Этот метод, предложенный в 1901 г. Майером, заключается в обработке ароматических карбоновых кислот избытком сульфурилхлорида при температуре его кипения:



Достоинством метода является то обстоятельство, что получаемый хлорангидрид находится в жидком состоянии, в то время как другие побочные продукты - в газообразном. Это облегчает его выделение после реакции.

Из хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот и *n*- и *m*-фенилендиаминов получают полиамиды, отличающиеся высокими температурами плавления. Особенностью этих полимеров является их высокая термостойкость: они не размягчаются до 673 К. По возрастанию термостойкости эти полиамиды могут быть расположены в следующий ряд: поли-*m*-фениленизофталамид, поли-*n*-фениленизофталамид, поли-*m*-фенилентерефталамид и поли-*n*-фенилентерефталамид (табл. 11.7).

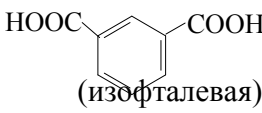
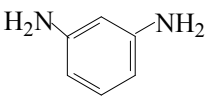
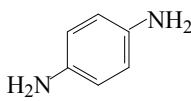
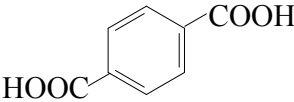
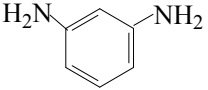
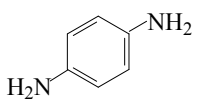
Таким образом, на термостойкость ароматических полиамидов большое влияние оказывает изомерная форма как фенилендиамина, так и ароматической кислоты.

Ароматический полиамид на основе *n*-фенилендиамина и терефталевой кислоты выпускается фирмой "Дюпон" под названием "номекс" и используется как термостойкий высокопрочный самозатухающийся волокно- и пленкообразующий материал.

Полимеры, полученные из *мета*-изомеров, лучше растворимы, чем полиамиды на основе других изомеров. Волокно "номекс", обладая примерно одинаковой с нейлоном (полиамид- 6,6) прочностью (6,4 г/денье) и удлинением (25%), превосходит его по начальному модулю (150 г/денье), устойчивости к радиации, окислительной деструкции при высокой температуре и по теплостойкости. При 558 К оно сохраняет 50% своей прочности, в то время как полиамид-6,6 уже при 478 К полностью ее теряет.

Таблица 11.7

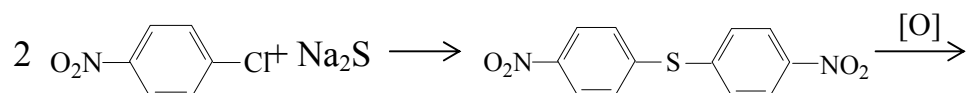
**Температура разложения полимеров
на основе ароматических кислот и аминов.**

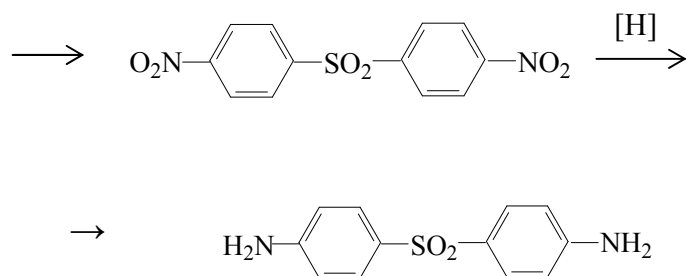
Кислота	Амин	Т. разл. полиамида, К
 (изофталевая)		603-663
То же		663-743
		683-753
То же (терефталевая)		663-773

**11.4.2. Получение мономеров для волоконообразующих полиамидов
поликонденсацией 4,4'-диаминодифенилсульфона**

Поликонденсацией 4,4'-диаминодифенилсульфона с тере- или изофталоилхлоридом получают волоконообразующие полимеры, из которых вырабатывают соответственно волокна "сульфон-Т" и "сульфон-И".

Метод получения 4,4'-диаминодифенилсульфона основан на сочетании *p*-нитрохлорбензола с сульфидом натрия с последующим окислением полученного 4,4'-динитродифенилсульфида в соответствующий сульфон и восстановлением динитросульфона в диаминосульфон:



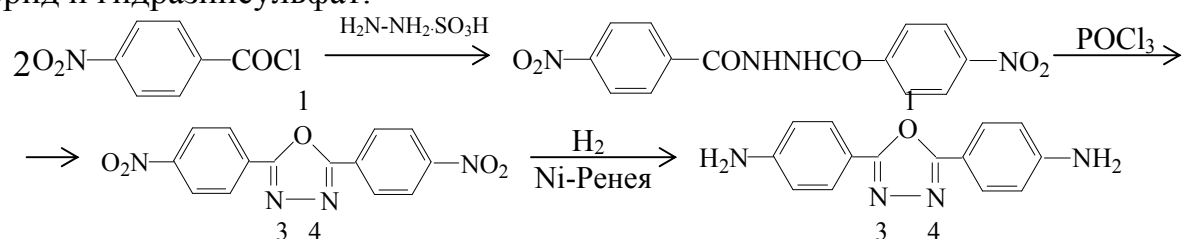


Волокна "сульфон-Т" и "сульфон-И" обладают рядом ценных свойств. При 573 К в течение 40-50 ч вначале наблюдается некоторое уменьшение прочности, но в дальнейшем прочность изменяется незначительно. Волокно "сульфон-И" несколько уступает по термостойкости волокну "сульфон-Т" однако его термостойкость выше, чем у полиимидного волокна на основе 4,4'-диамидодифенилоксида. Волокно "сульфон-Т" не горит, тлеет в открытом пламени и быстро перестает тлеть при вынесении из огня.

Из волокнообразующих полимеров следует отметить полиамиды с гетероциклическими мостиками между феноленовыми циклами в диамине. Метод получения диаминов, содержащих гетероциклы, заключается в предварительном синтезе динитросоединений. Динитросоединения восстанавливают в диамины водородом с применением обычных катализаторов гидрирования. Ниже приведены некоторые варианты получения диаминов.

11.4.3. Получение 2,5-бис(*n*-аминофенил)-1,3,4-оксадиазола

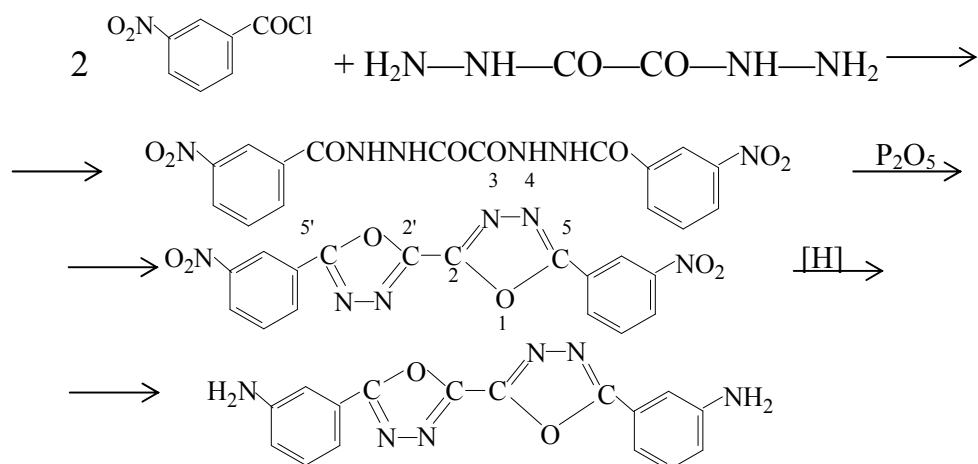
Исходными соединениями для этого диамин являются *n*-нитробензоилхлорид и гидразинсульфат:



Реакцию осуществляют в щелочной среде. Из полученного гидразида взаимодействием с хлороксидом фосфора синтезируют 2,5-бис(*n*-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол.

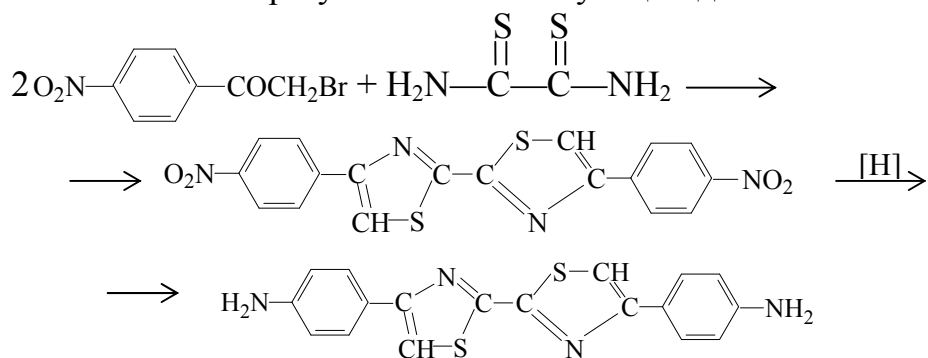
11.4.4. Получение 5,5'-Бис(*m*-аминофенил)-2,2'-бис(1,3,4-оксадиазолил)

Взаимодействием *m*-нитробензоилхлорида с дигидразидом щавелевой кислоты получают динитросоединение, которое обработкой пентаоксидом фосфора превращают в 5,5'-бис(*m*-нитрофенил)-2,2'-бис(1,3,4-оксадиазолил), который затем восстанавливают до соответствующего амина:



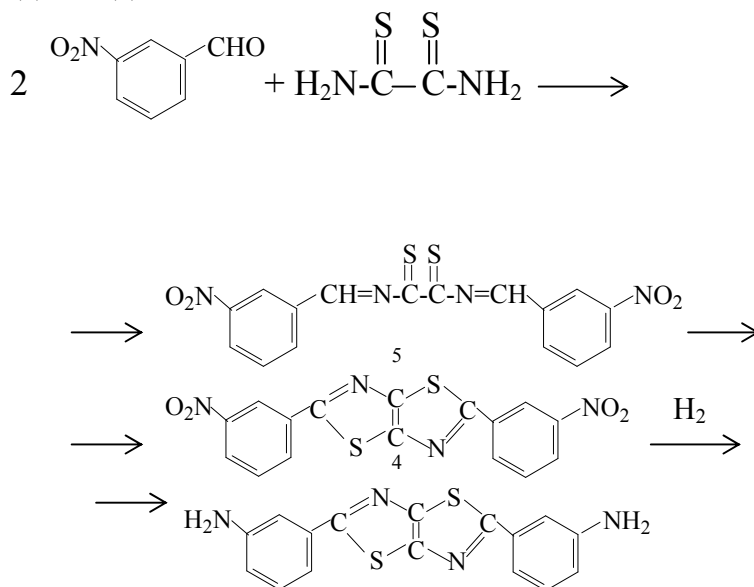
11.4.5. Получение 4,4'-бис(*n*-аминофенил)-2,2-битазола

Взаимодействием *n*-нитробромомасляного альдегида с дитиоооксамидом в одну стадию получают динитросоединение, содержащее битиазольную группировку. При его восстановлении образуется соответствующий диамин:



11.4.6. Получение бис(*m*-аминофенил)тиазоло(5,4-*d*)тиазола

При нагревании *m*-нитробензальдегида с дитиооксамидом в диметилацетамиде получается бис(*m*-нитрофенил)тиазоло(5,4-*d*)-тиазол, который восстанавливают водородом в диамин:



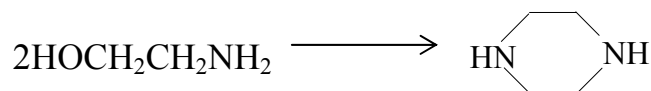
Полимеры на основе диаминов и дикислот образуют высокоориентированные, кристаллические волокна, которые обладают большой прочностью, высоким начальным модулем и, что наиболее важно, сохраняют свои физико-механические свойства при высокой температуре. Их отличительной особенностью является стойкость к γ -излучению. Синтез мономеров с азольными циклами подробно рассмотрен в гл. 17.

11.4.7. Получение мономеров для полиамидов на основе пиперазина и двухосновных кислот

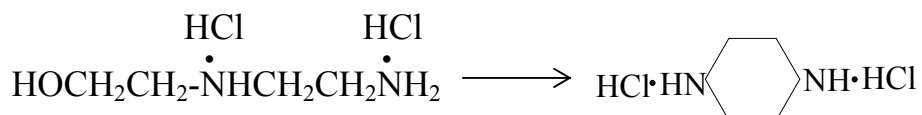
Синтез пиперазина

При взаимодействии пиперазина и его гомологов с кислотами различных классов образуются весьма термостойкие волокнообразующие полиамиды.

Синтез пиперазина и его производных осуществляют по реакции самоконденсации моноэтаноламина и его замещенных в присутствии катализаторов – соединений хрома, меди, никеля и некоторых других металлов VIII группы. Реакцию проводят при 473-493 К и давлении водорода 15,0-20,0 МПа:



Пиперазин можно получать также нагреванием дихлоргидрата β -(2-аминоэтиламино)этанола:

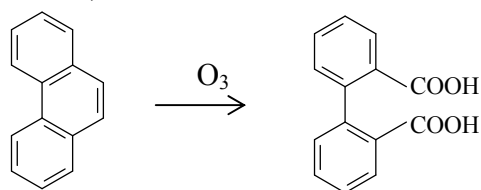


Из других полиамидов этого класса следует отметить термостойкие материалы - продукты поликонденсации диаминов, содержащих гетероциклические мостики, с дикислотами: 4,4-дифенилдикарбоновой, 2,6-нафталин-дикарбоновой.

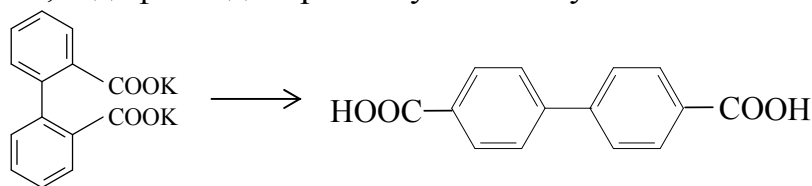
Важным мономером для получения ряда полиамидов является также 4,4'-дифенилдикарбоновая кислота.

Синтез 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты

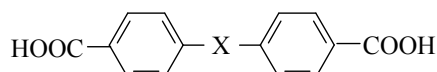
Исходным соединением для синтеза 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты является фенантрен, при озоноллизе которого в водном растворе при pH 13 в присутствии оксидов металлов VIII группы образуется дифеновая (2,2'-дифенилдикарбоновая) кислота:



Затем из этой кислоты получают ее дикалиевую соль, которую нагреванием в автоклаве при 653 К под действием CO_2 (13,0 МПа) в присутствии оксида кадмия, превращают в 4,4'-дифенилдикарбоновую кислоту:

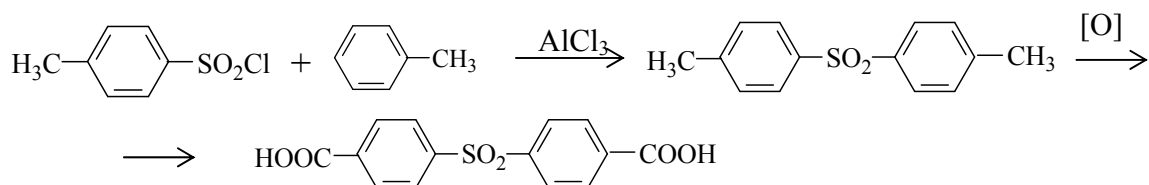


Наибольший интерес как перспективные мономеры имеют дифенилдикарбоновые кислоты с мостиками между фенильными ядрами:

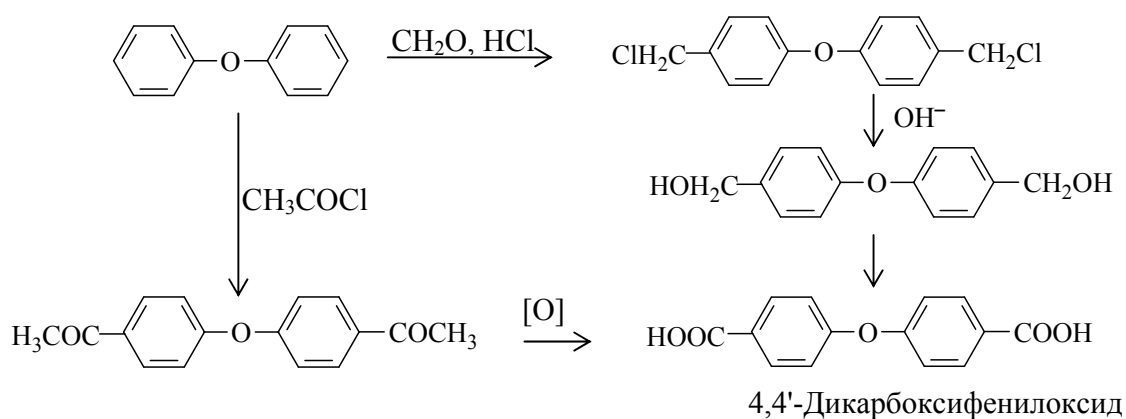


где X = S, SO_2 , O, CH_2 , CO.

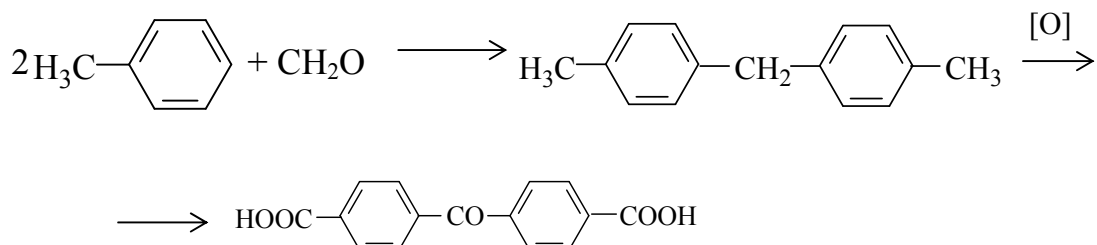
Дикарбоксидифенилсульфон можно получать из *n*-толуолсульфохлорида и толуола по реакции Фриделя-Крафтса с последующим окислением дитолилсульфона в соответствующую кислоту либо некаталитическим, либо каталитическим путем:



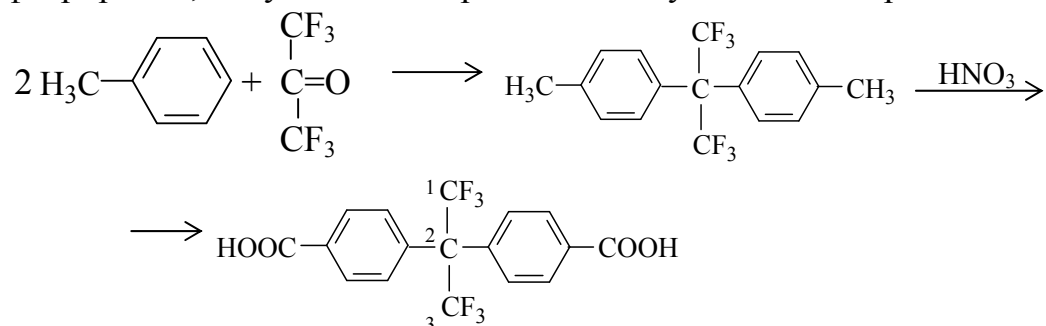
4,4'-Дикарбоксидифенилоксид получают из дифенилового эфира хлорметилированием или ацетилированием с последующим окислением гидроксиметильного или ацетильного производного перманганатом, хромовым ангидридом или каталитически по схеме



Представляет интерес 4,4'-дифенилкетондикарбоновая кислота, которую получают из толуола конденсацией с формальдегидом с дальнейшим окислением дитолилметана:



Перспективным мономером является 2,2-бис(*n*-карбоксифенил)-гексафторпропан, полученный впервые И.Л. Кнунянцем с сотр.:

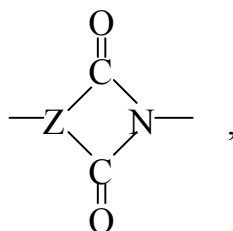


Гексафторацетон реагирует в растворе безводной фтороводородной кислоты с толуолом с образованием 2,2-бис(*n*-толил)гексафторпропана, при окислении которого 20%-й азотной кислотой получают конечную кислоту.

Глава 12

МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛИИМИДОВ

Полиимиды – полимеры, содержащие в макромолекуле имидные циклы, как правило, конденсированные с бензольными или другими циклами



где Z – органический остаток.

Различают полиимиды с 5-, 6- и 7-членными имидными циклами. Наибольшее практическое значение имеют ароматические линейные полиимиды с 5-членными имидными циклами в основной цепи, содержащие остатки пирромеллитовой кислоты, 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида, 3,3',4,4'-тетракарбокситетрафенилоксида и 4,4'-диаминодифенилоксида, *m*-фенилендиамина или других диаминов.

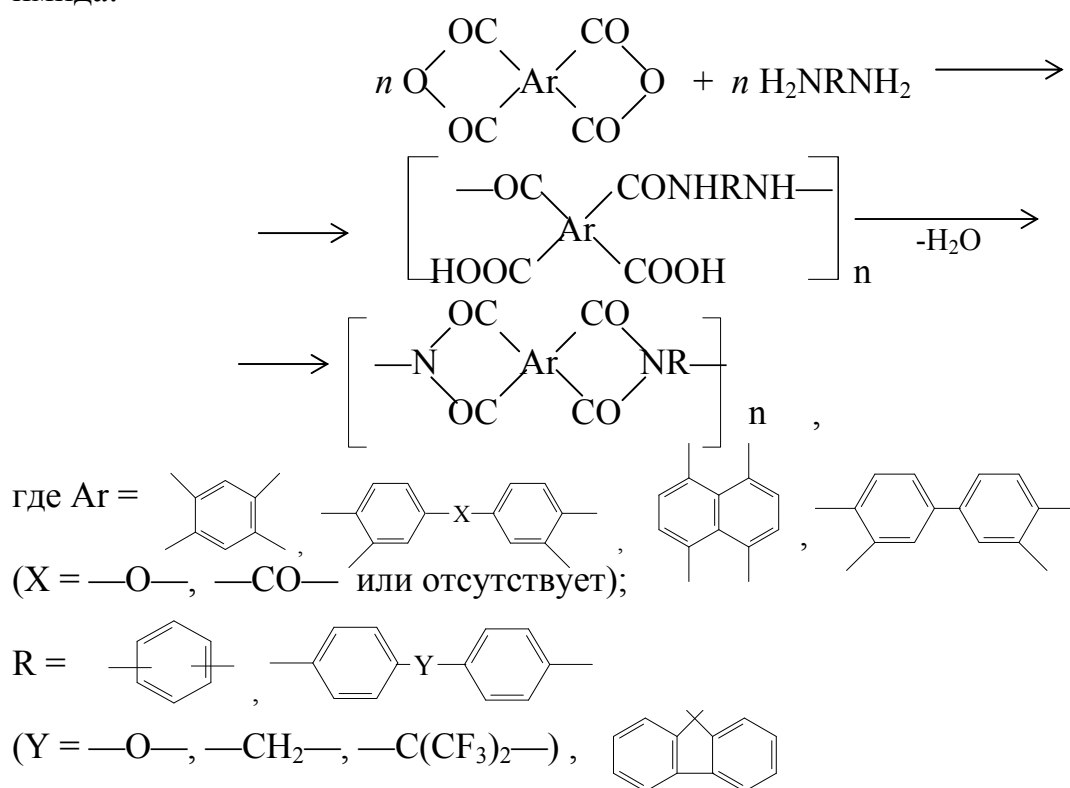
Полиимиды находят широкое применение в авиа- и ракетостроении, радио- и электротехнике и других областях. Эти материалы обладают высокой прочностью и термостойкостью, хорошей эластичностью, долговечностью в широком интервале температур: от 43 до 673-773 К. Из полиимидов могут быть получены прессованные изделия, такие, как лопасти турбин, поршневые кольца, шестерни, арматура трубопроводов, сальники, прокладки, детали электрооборудования, мембраны для топливных насосов. Полиимиды, содержащие четвертичный атом азота, применяются для изготовления ионообменных мембран для высокотемпературного электродиализа.

Особенностью полиимидов является их самосмазываемость, поэтому они применяются в производстве подшипников, не требующих смазки. Подшипники из полиимидов по своим свойствам превосходят подшипники из политетрафторэтилена, наполненного графитом или стеклом.

Значительное удельное сопротивление и высокая электрическая прочность полиимидов, сохраняющиеся при длительном нагревании на воздухе, позволяют применять их в качестве емкостных диэлектриков и высокотемпературных изоляторов при изготовлении конденсаторов, электромоторов, кабелей, проводов, трансформаторов и деталей электрооборудования.

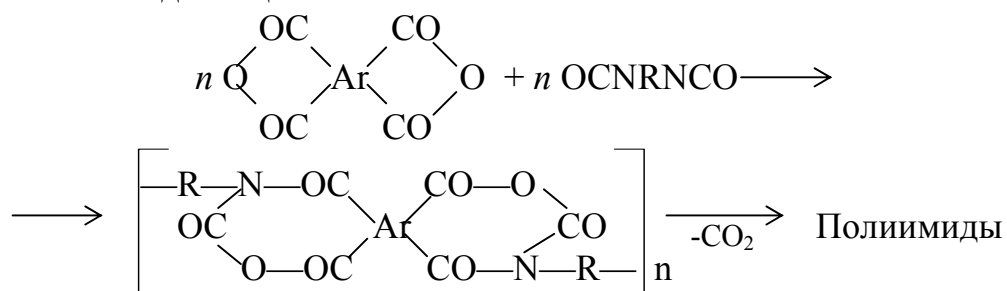
Линейные полиимиды обычно получают полициклоконденсацией диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов в растворе или распла-

ве. Вначале синтезируют полиамидокислоту, а потом ее дегидратируют до полиимида:



В качестве растворителей диаминов обычно используют диметилформамид, N-метилпирролидон и др.

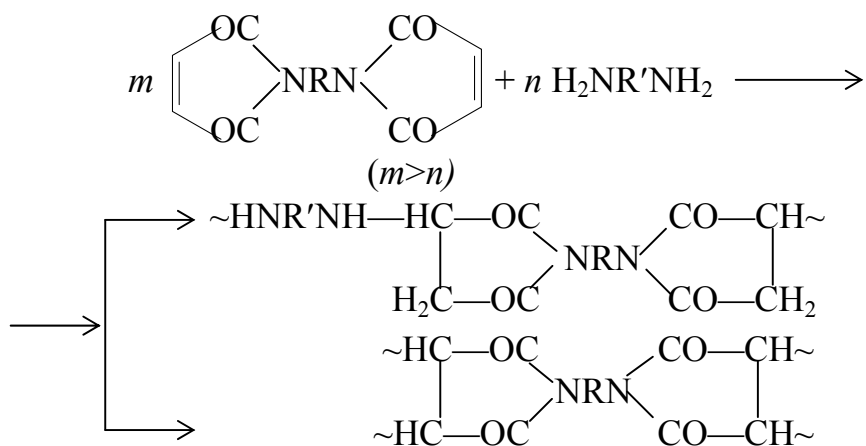
Линейные полиимиды получают также взаимодействием диангидридов тетракарбоновых кислот и диизоцианатов по схеме



Реакцию проводят в диметилформамиде или N,N-диметилацетамиде в присутствии третичных аминов или карбоновых кислот. Наибольшее применение этот способ получил при синтезе полиамидоимидов - полимеров, содержащих в цепи имидные циклы и амидные группы. Их получают из трикарбоновых кислот или их производных, например тримеллитового ангидрида.

Для синтеза сетчатых полиимидов используют мономеры с числом функциональных групп в молекуле (этинильных, нитрильных, изоцианатных, акрила-

мидных и др.) в молекуле больше двух, а также реакционноспособные олигомеры, содержащие имидные циклы. Наибольшее распространение благодаря доступности исходных веществ, легкости синтеза и переработки получили сетчатые полиимиды на основе бисмалеинимидов. Реакцию обычно проводят в расплаве при 433-473 К, в качестве исходных веществ используют ненасыщенный компонент, например бис(малеинимидо)дифенилметан, и диамин, например 4,4'-диаминодифенилметан, и диамин, например 4,4'-диаминодифенилметан, дитиол и др. При этом протекают две реакции - по активированной двойной связи бисмалеинимида (нуклеофильное присоединение второго компонента) и полимеризация:

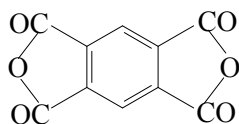


Сетчатые полимеры – твердые вещества, не размягчающиеся до начала термического разложения (до 673 К) на воздухе. Полимеры не растворяются и не набухают в органических растворителях. Верхняя температура их длительной эксплуатации 523-548 К, на 50° ниже, чем таковая ароматических полиимидов.

На основе сетчатых полиимидов выпускают электроизоляционную пленку, эмаль для обмоточных проводов, заливочные компаунды, связующие, клеи, термостойкие волокна, звукоизоляционные пенопласты, лакокрасочные материалы.

12.1. ПИРОМЕЛЛИТОВЫЙ ДИАНГИДРИД

Пиромеллитовый диангидрид (диангидрид бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты)



является наиболее распространенным мономером для синтеза полиимидов. Он представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл. 560 К, т. кип. 670 К; растворяется в ацетоне и диметилформамиде; при воздействии влаги превращается в моноангидрид, а затем в пиромеллитовую кислоту. Пиромеллитовый диангидрид, свободный от примесей, не разлагается при нагревании его до 583-603 К.

Данные о растворимости пиромеллитового диангидрида таковы:

<i>Растворитель</i>	При комнатной температуре	При температуре кипения растворителя
Диметилформаид	Растворим	Растворим
Диметилсульфоксид	"	"
γ -Бутиролактон	"	"
Этанол (образует диэфир)	"	"
Диметиловый эфир Диэтиленгликоля	Умеренно растворим	"
N – Метилпирролидон	То же	"
Ацетонитрил	"	"
Бензонитрил	Мало растворим	"
Анизол	То же	Умеренно растворим
Метилэтилкетон	Умеренно растворим	То же

Ниже приведены данные о физических свойствах пиромеллитового диангидрида.

Т.пл.сублимированного	Теплоемкость, Дж/г·град....1,09
Продукта ,К.....561-562	Теплота, кДж/моль:
Т.кип.,К	кристаллизации.....77,31
при 7,4 кПа670-673	сгорания.....3017
при 0,3 кПа578-583	образования.....-913
Т. возг.....> 473	Кисл. число, мг КОН/г ..1028,8
d_4^{20} , г/см ³1,680	Эквивалент нейтрализ.... 54,53
Уд.объем (газ), нм ³ /кг0,103	Ангидридный эквивал...109,06

В промышленности пиромеллитовый ангидрид получают газофазным или жидкофазным окислением дуrolа – 1,2,4,5-тетраметилбензола. Впервые его производство в полупромышленном масштабе было организовано в 1960 г. в США фирмой "Дюпон". Несколько позднее по сходной технологии производство этого продукта было налажено фирмой "Гексагон" (США). В дальнейшем производство пиромеллитового диангидрида было освоено в ФРГ, Японии, ЧССР, Советском Союзе и некоторых других странах.

12.1.1. Получение дуrolа

Дуrol – 1,2,4,5-тетраметилбензол - сырье для получения пиромеллитового диангидрида. Ценным источником дуrolа являются фракции C₉-C₁₀ каталитического риформинга и фракции разложения каменноугольной смолы. Содержание псевдокумола во фракции C₉ составляет ~41%, а дуrolа во фракции C₁₀ риформата - ~ 8%. Начиная с 1961 г. выделение полиметилбензолов из продуктов риформинга в США освоено в промышленном масштабе.

Наряду с выделением полиметилбензолов разработаны способы их получения синтетическим путем. Фирма «Сан ойл» (США) осуществила производство дурола с использованием реакции диспропорционирования. В Советском Союзе разработана технология получения дурола конденсацией псевдокумола с формальдегидом с последующим гидрокрекингом дипсевдокумилметана.

В табл.12.1 приведены результаты сравнения технико-экономических показателей производства дурола различными методами.

Таблица 12.1.

**Сопоставление основных технико-экономических показателей
производства дурола различными методами.**

Методы	Годовой выпуск 100%-го дурола	Капитальные затраты	Эксплуатационные затраты	Себестоимость 1 т 100%-го дурола
Алкилирование метанолом фракции С ₉ и выше	100	100	100	100
Алкилирование концентрата ароматических углеводородов каталитического крекинга	100	245	200	215
Изомеризация ароматических углеводородов каталитического крекинга	100	400	570	170
Конденсация псевдокумола и гидрокрекинг продуктов конденсации	100	190	240	290
Извлечение дурола из тяжелой фракции бензина платформинга	100	460	950	420
Диспропорционирование заксилольной фракции	100	235	200	105

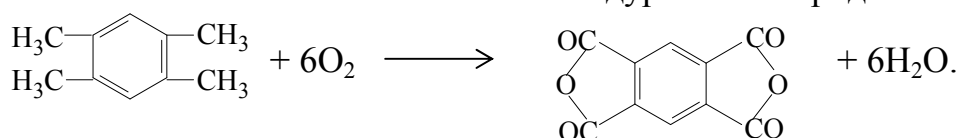
Как следует из сопоставления основных технико-экономических показателей производства дурола различными методами и структуры затрат на производство 1 т продукта, наилучшими показателями и наибольшей эффективностью характеризуются процессы алкилирования фракции С₉ и выше и диспропорционирования заксилольной фракции.

В связи с дефицитом дурола разработаны другие методы получения пиромеллитового диангидрида - этилированием или изопропилированием ксилолов и

псевдокумола, а также из антрацена после его предварительного гидрирования в октагидроантрацен.

12.1.2. Получение пиромеллитового диангидрида

Парофазное окисление дуrolа. Одним из наиболее распространенных промышленных способов получения пиромеллитового диангидрида является процесс, основанный на каталитическом окислении дуrolа кислородом воздуха:



Процесс обычно проводят при температуре 683-723 К, концентрации дуrolа в смеси с воздухом 0,1-0,2% (об.), объемной скорости подачи дуrolо-воздушной смеси 6000-15000 ч⁻¹.

К настоящему времени разработаны катализаторы парофазного окисления дуrolа многочисленных типов, состоящие из активной основы, сокатализатора и носителя. В качестве активной основы во всех случаях используется пентоксид ванадия. Обычно активная основа наряду с пентоксидом ванадия содержит также и низшие оксиды ванадия. В качестве сокатализаторов используются оксиды вольфрама, фосфора, олова, титана, серебра, молибдена, меди, итрия, ниобия и др. В качестве носителей используют низкопористые α-оксид алюминия, карбид кремния, оксид титана, алюмосиликаты и др.

Некоторые катализаторы, применяемые в производстве пиромеллитового диангидрида парофазным окислением дуrolа, условия процесса и полученные при этом выходы продукта представлены в табл. 12.2.

В продуктах реакции парофазного окисления дуrolа кроме пиромеллитового диангидрида содержится ряд соединений как неполного окисления дуrolа, так и его более глубокого окисления.

Среди продуктов неполного окисления с сохранившимся углеродным скелетом обнаружены бензолкарбоновые кислоты, их ангидриды, производные бензальдегида, фталида, фталана, дурухинон. Среди продуктов более глубокого окисления найдены малеиновый, диметилмалеиновый, цитраконовый и фталевый ангидриды, ангидрид тримеллитовой кислоты, уксусная кислота, формальдегид, оксиды углерода.

Таблица 12.2

Катализаторы, применяемые в производстве пиромеллитового диангидрида

Фирма	Катализатор/носитель	Сырье	Условия реакции	Выход, % (мол.)
"Ниппон Сёкубай Кагаку Ко-	Пентоксид ванадия - оксид итрия/алунд	<i>Дуrol</i>	703 К (728 К) v = 10000 ч ⁻¹	62,5

гё"			$c = 0,1\%$ (об.)	
"Ниппон Сёку-бай Кагаку Ко-гё"	Пентоксид ванадия - оксид натрия - диоксид титана/ алунд;	Дурол	693 К $v = 16000 \text{ ч}^{-1}$ $c = 0,2\%$ (об.)	68,6
	Пентоксид ванадия - оксид натрия - диоксид титана – фосфорный ангидрид/ алунд	Дурол	То же	69
"Гельзенберг Бензин"	Пентоксид ванадия - оксид вольфрама (или оксид алюминия, диоксид олова, диоксид вольфрама)/карбид кремния	Диизопропил- <i>n</i> -ксилол, дурол	653-673 К $v = 2200-3000 \text{ ч}^{-1}$ $c = 0,165\%$ (об.)	67 65-67
"Когё Гидзуцуин Токоси"	Пентоксид ванадия – фосфорный ангидрид/ плавленный оксид алюминия	Этил- или изопропил-псевдокумол	673-713 К (703-803 К) $v = 1000-1500 \text{ ч}^{-1}$	50-70
"Когё Гидзуцуин Токоси"	Пентоксид ванадия - оксид молибдена/диоксид титана (анатаз)	Дурол	593 К (703 К) $v = 15000 \text{ ч}^{-1}$	67,5
"Когё Гидзуцуин Токоси"	Пентоксид ванадия - оксид молибдена - фосфорный ангидрид/диоксид титана (анатаз)	<i>Дурол</i>	703 К (653 К) $v = 5000 \text{ ч}^{-1}$	32,5
"Когё Гидзуцуин Токоси"	Пентоксид ванадия - фосфорный ангидрид/диоксид титана (анатаз)	<i>Дурол</i>	713 К (653 К) $v = 15000 \text{ ч}^{-1}$	67
"Бергверксфербанд"	Пентаоксид ванадия - оксид молибдена - сульфат калия – фосфорный ангидрид/ α -оксид алюминия	<i>бис-Метокси-метил-<i>n</i>-ксилол</i>	633 К $c = 0,50\%$ (об.)	60,5
"Принстон Кемикл Рисерч"	Пентоксид ванадия - оксид молибдена (хромовый ангидрид, оксид серебра, диоксид титана, оксид вольфрама)/карбид кремния	Дурол	748 К	51
"Принстон Кемикл Рисерч"	Пентаоксид ванадия - пентаоксид ниобия/корунд	<i>Дурол</i>	773 К $v = 11\,000 \text{ ч}^{-1}$ $c=0,15\%$ (об.)	62
Кавасаки Касей"	Пентаоксид ванадия - диоксид олова - сульфат калия/корунд	Дурол	693 К (713 К) $v = 11000 \text{ ч}^{-1}$ $c = 0,11\%$ (об.)	58,5

"Мицубиси"	Пентоксид ванадия - диоксид селена/корунд	Ду-рол	673 К (773 К) $v = 18000 \text{ ч}^{-1}$ $c=0,33\%$ (об.)	69
"Мицубиси"	Пентоксид ванадия - фосфорный ангидрид - оксид вольфрама/корунд	Ду-рол	723 К $v = 6000 \text{ ч}^{-1}$ $c = 0,33\%$ (об.)	73
"Мицубиси"	Пентоксид ванадия - фосфорный ангидрид - оксид молибдена	Ду-рол	773 К $v = 6000 \text{ ч}^{-1}$ $c=0,48\%$ (об.)	62
"Мицубиси"	Пентоксид ванадия - фосфорный ангидрид (плавленый катализатор)	Ду-рол	723 К (788 К)	54,5

Ниже в виде примера приведен состав смеси продуктов реакции (в %(мас.)), полученной при окислении 82,5%-й дурольной фракции.

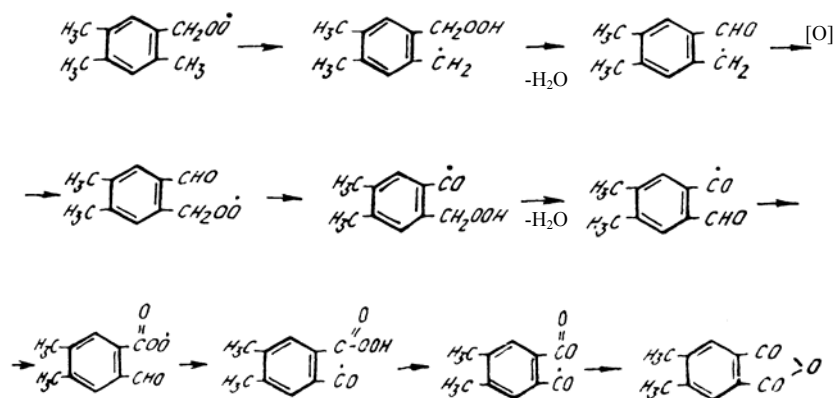
	Содержание, % (мас.)
Пиромеллитовый диангидрид	96,23
2,4,5-Трикарбоксибензальдегид	0,09
Метилтримеллитовый ангидрид	0,66
Тримеллитовый ангидрид	1,25
4,5-Диметилфталевый ангидрид	1,26
2,5-Диметилтерефталевая кислота + 2,4-диметилизо-фталевая кислота	0,03
4-Формил-2, 5-диметилбензойная кислота	0,06
2,5-Диметилтерефталевый диальдегид	0,02
4-Метилфталевый ангидрид	0,16
Фталевый ангидрид	0,03
Дуриловая кислота	0,03
Дуриловый альдегид	0,03
Дурохинон	0,03
Бензойная кислота	0,03

Кроме того, в смеси продуктов присутствуют более высокомолекулярные смолистые вещества.

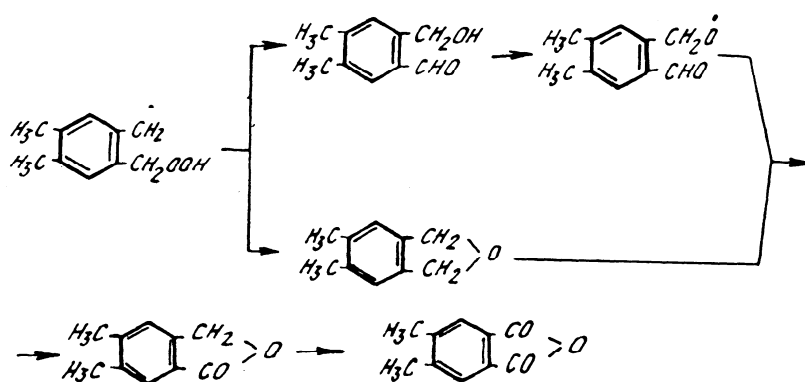
Особенностью строения молекулы дуrolа является соседство метильных групп, расположенных в пределах расстояний, допускающих их внутримолекулярное взаимодействие с перемещением атомов водорода из одной боковой цепи в другую. При этом окисление одной группы облегчает вступление в реакцию соседней метильной группы.

На оксиднованадиевом катализаторе при температуре процесса протекает реакция дегидрирования дуrolа с образованием достаточно устойчивого дурильного радикала $C_6H_2(CH_3)_3CH_2^\bullet$, который затем присоединяет кислород с получением пероксидного дурильного радикала $C_6H_2(CH_3)_3CH_2OO^\bullet$. Его дальнейшее превращение

сопровождается переносом атомов водорода из одной боковой группы в другую:

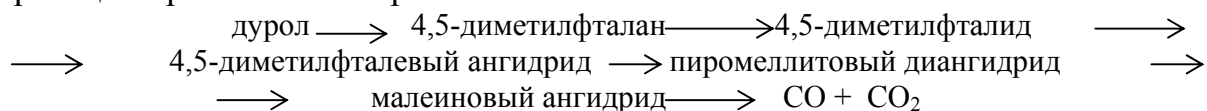


Другое направление может быть связано с процессами внутримолекулярной циклизации промежуточных кислородсодержащих соединений в 5-членные структуры на стадиях, предшествующих появлению карбоксильных групп. Ангидридные группировки формируются при этом путем окисления метиленовых групп 5-членных циклов, минуя стадии образования подверженных декарбоксилированию свободных карбоновых кислот:



Присутствие в продуктах реакции ангидрида тримеллитовой кислоты и фталевого ангидрида может быть следствием как деалкилирования исходного дуrolа, так и других деструктивных процессов, например декарбоксилирования и декарбонилирования соответствующих кислот и альдегидов.

Наличие в молекуле дуrolа нескольких реакционноспособных участков обуславливает многообразие направлений его окисления. Предполагается, что основная реакция протекает в направлении:



Пиромеллитовый диангидрид может быть получен окислением дуриленигликоля. Основными продуктами процесса являются пиромеллитовый диангидрид, ангидриды цитраконовой и малеиновой кислот, формальдегид, оксиды углерода. При парофазном окислении октагидроантрацена также образуется пиромеллитовый диангидрид с выходом ~ 90% (масс.). В качестве катализатора используют пентаоксид ванадия.

Жидкофазное окисление дуrolа. При жидкофазном окислении дуrolа в качестве окислителей применяют азотную и хромовую кислоты, перманганат калия, хлор, сернистый ангидрид, воздух, кислород и др. Поскольку жидкофазное окисление проводят в водных растворах, первичными продуктами превращения любого сырья является пиромеллитовая кислота, которая далее подвергается очистке и последующей обработке для перевода ее в диангидрид

При использовании в качестве окислителя воздуха или кислорода не происходит полного превращения метильных групп дуrolа в карбоксильные группы и для получения пиромеллитовой кислоты необходимо доокисление продукта первой стадии азотной кислотой или другими окислителями в сравнительно жестких условиях. Впервые процесс жидкофазного окисления дуrolа азотной кислотой разработала фирма "Дюпон". На первой стадии в мягких условиях окисления образуется дуриловая кислота, которую на второй стадии переводят в пиромеллитовую кислоту при повышенных давлениях и температуре.

Несмотря на высокий выход пиромеллитовой кислоты, метод окисления азотной кислотой имеет ряд недостатков:

- образование большого количества промежуточных продуктов, разделение которых затруднено;
- образование большого количества (до 10%) нитропроизводных, что приводит к окрашиванию продукта;
- образование взрывоопасных соединений;
- разрушение аппаратуры под действием коррозии;
- сложная схема процесса, связанная с необходимостью регенерации азотной кислоты.

Однако вследствие более высоких выходов целевого продукта, процесс окисления азотной кислотой успешно конкурирует с процессом парофазного окисления.

Разработан также промышленный вариант производства пиромеллитового диангидрида окислением дуrolа кислородом воздуха в присутствии катализаторов: ацетатов кобальта, солей церия. В качестве инициаторов окисления используют бромид натрия и тетрабромэтан. Окисление протекает в среде уксусной кислоты при температурах 410 - 505 К. Недостатком описанного метода является высокотемпературная коррозия реактора агрессивной реакционной системой, содержащей бром, азотную кислоту и пиромеллитовую кислоту. Для повышения выхода пиромеллитовой кислоты и уменьшения образования нитропродуктов разработан двухстадийный способ получения пиромеллитовой кислоты. На первой стадии дуrol окисляют воздухом под давлением 1,5 МПа при 438-443 К в присутствии стеарата кобальта до получения оксида с кислотным числом 250-300. На второй стадии оксид дуrolа доокисляют 17-20%-ной азотной кислотой при 468-478 К и давлении в титановом автоклаве 2-3 МПа. Продолжительность окисления на первой стадии 2-3 ч, на второй- 1,5-2 ч. Выход пиромеллитовой кислоты составляет 80-85%.

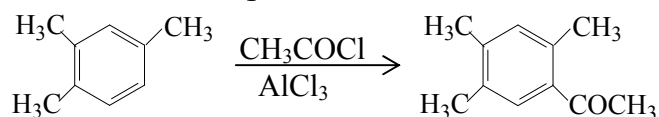
При жидкофазном окислении дуrolа получают пиромеллитовую кислоту, которую следует перевести в диангидрид. Жидкофазное окисление осуществляют азотной кислотой в две стадии: на первой - получают дуrolовую кислоту окислением кислородом воздуха при 1,5 МПа и 433-443 К в присутствии стеарата кобальта, на второй - 17-20%-ной азотной кислотой доокисляют дуриловую кислоту при 1,96-2,94 МПа и 468-478 К. Выход пиромеллитовой кислоты достигает 80-85% (мол.) т.е. выше, чем в любом другом процессе. В двухстадийном процессе не образуются нитропроизводные дуrolа, так как дуриловая кислота нитруется с трудом.

Газофазное окисление дуrolа. Газофазное окисление дуrolа воздухом при 623-773 К, концентрации дуrolа в дуrolо-воздушной смеси 0,1-0,5%, объемной нагрузке катализатора по дуrolо-воздушной смеси 6 000 – 18 000 ч⁻¹ приводит непосредственно к образованию пиромеллитового диангидрида с выходом 65-75 %. При окислении дуrolосодержащих фракций степень использования дуrolа (выход диангидрида) возрастает по мере снижения его концентрации во фракции:

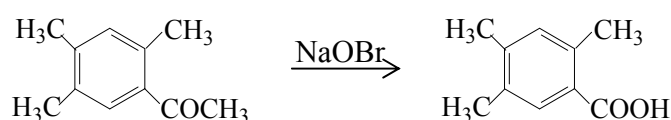
Содержание дуrolа во фракции, %	Выход пиромеллитового диангидрида, %	Производительность катализатора, г/л ³ (кат.)·ч
99,7	66,6	82,0
96,0	71,8	84,8
90,0	74,2	81,6
81,0	78,5	78,1
72,0	83,2	73,4

Окисление псевдокумола. Пиромеллитовый диангидрид получают в лабораторных условиях путем окисления псевдокумола по видоизмененному методу Миллса и Клара.

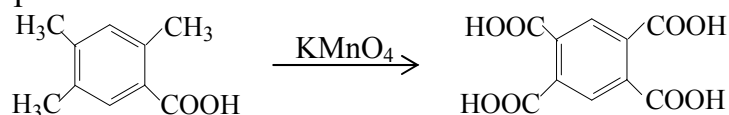
Сначала взаимодействием псевдокумола и ацетилхлорида получают ацетилпсевдокумол с выходом 90% от теоретического.



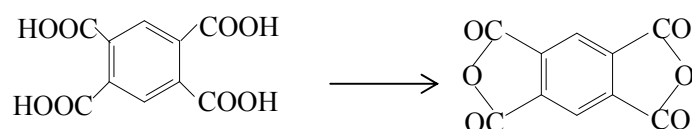
Далее ацетилпсевдокумол окисляют гипобромитом натрия с образованием дуриловой кислоты:



Затем дуриловую кислоту окисляют щелочным раствором перманганата калия при 623-633 К до пиромеллитовой кислоты:



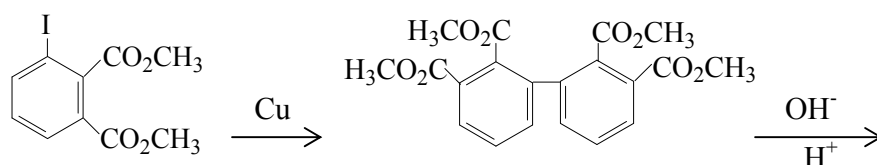
И наконец, нагреванием в вакууме (остаточное давление 10 Па) при 498-513 К пиромеллитовую кислоту превращают в диангидрид:

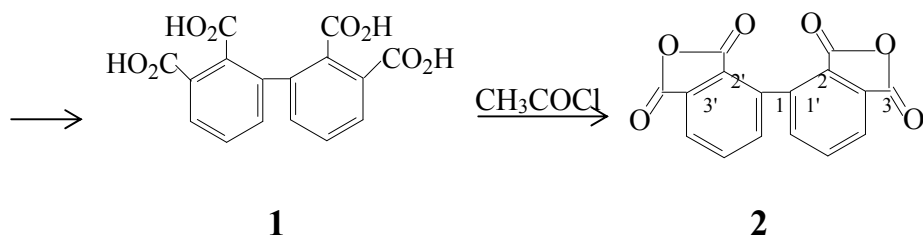


12.2. ДИАНГИДРИДЫ ДИФЕНИЛТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

12.2.1. Получение диангидрида дифенил-2,2',3,3'-тетракарбонной кислоты

Димеризация 3-иод-1,2-диметилфталата в присутствии меди и последующее омыление образующегося тетраэфира приводят к образованию дифенил-2,2',3,3'-тетракарбонной кислоты (1). При обработке этой кислоты ацетилхлоридом или ее нагревании получают диангидрид дифенил-2,2',3,3'-тетракарбонной кислоты (2):

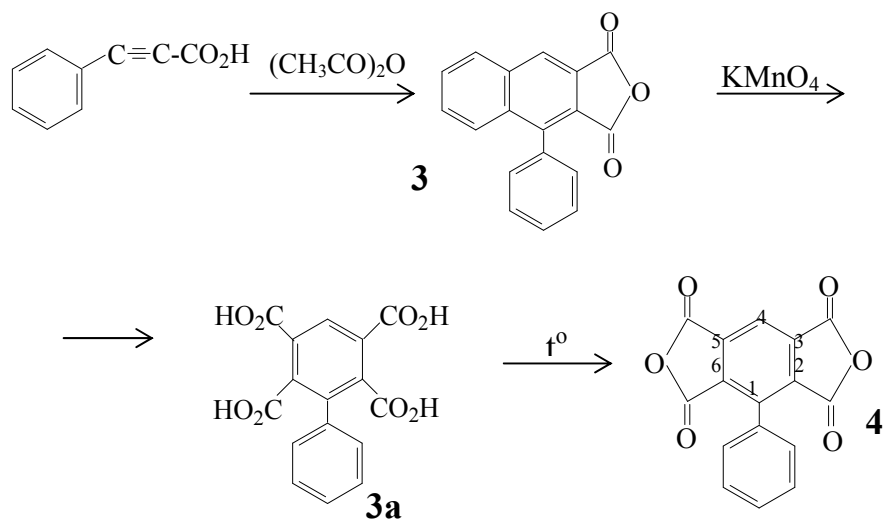




Полученный диангидрид плавится при 540 К.

12.2.2. Получение диангидрида дифенил-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты

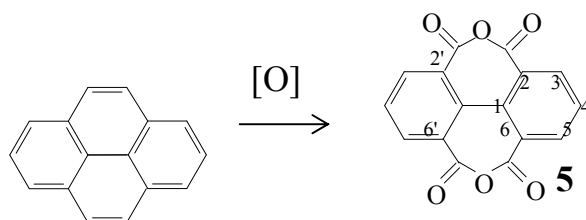
Димеризация фенилпропионой кислоты в уксусном ангидриде и окисление образующегося ангидрида (**3**) перманганатом калия приводят к получению дифенил-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты (**3a**). Нагревая эту кислоту с уксусным ангидридом, ее превращают в диангидрид (**4**):



Диангидрид дифенил-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты плавится при 483 К.

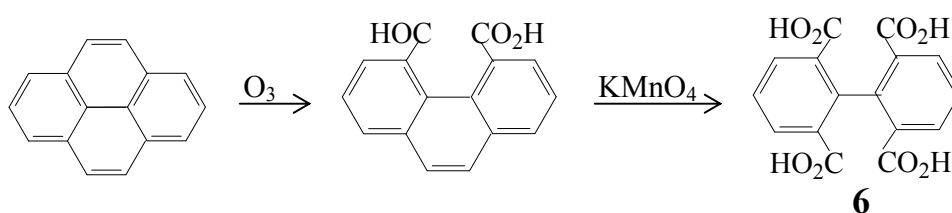
12.2.3. Получение диангирида дифенил-2,2',6,6'-тетракарбоновой кислоты

При окислении пирена в присутствии каталитической системы V_2O_5/Ag_2O образуется диангидрид дифенил-2,2',6,6'-тетракарбоновой кислоты (**5**):

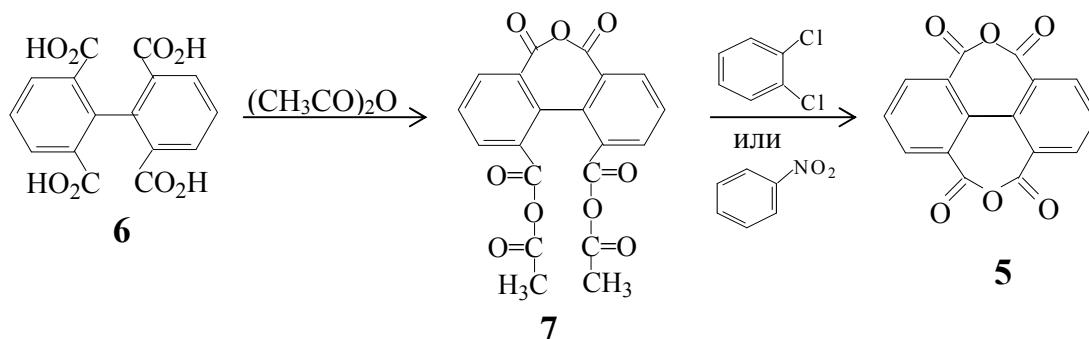


Однако выход целевого продукта невелик.

Более эффективным методом синтеза является озонлиз пирена с образованием альдегидокислоты и ее окисление перманганатом калия в тетракарбоновую кислоту (**6**).



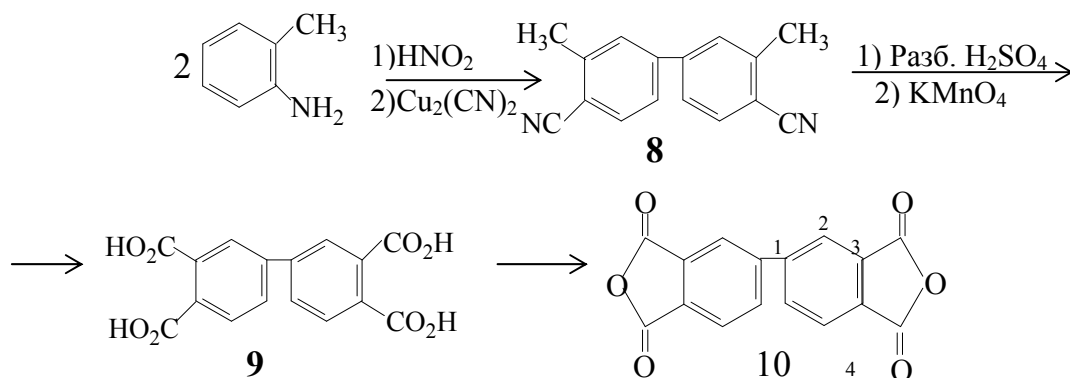
Обработка тетракарбоновой кислоты (**6**) уксусным ангидридом приводит к образованию смешанного ангидрида (**7**), легко превращающегося в целевой диангидрид (**5**) при обработке горячим *o*-дихлорбензолом или нитробензолом:



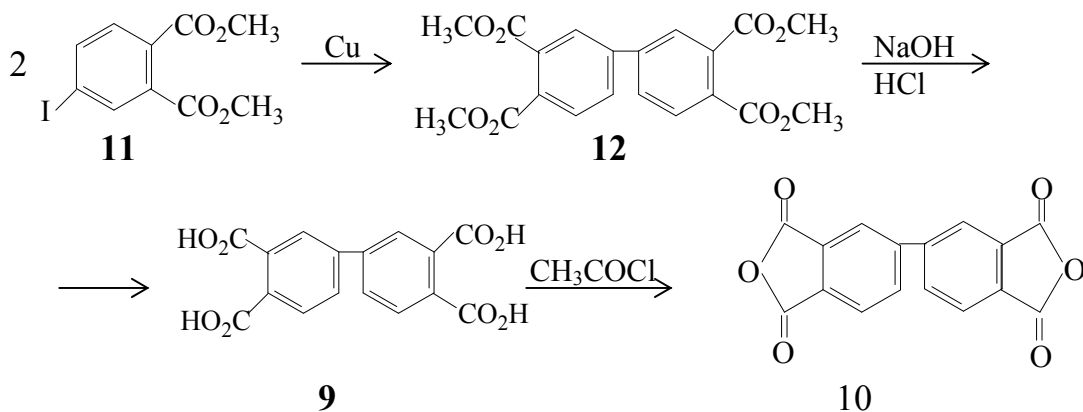
12.2.4. Получение диангирида дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты

Синтез диангирида дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (**10**) может быть осуществлен двумя способами.

Промышленный способ включает диазотирование о-аминотолуола и последующую обработку продукта реакции цианидом меди. Образующийся при этом 3,3'-диметил-4,4'-дициандифенил (**8**) подвергают гидролизу и окислению. В результате получается тетракарбоновая кислота (**9**), которая при нагревании переходит в диангидрид (**10**):



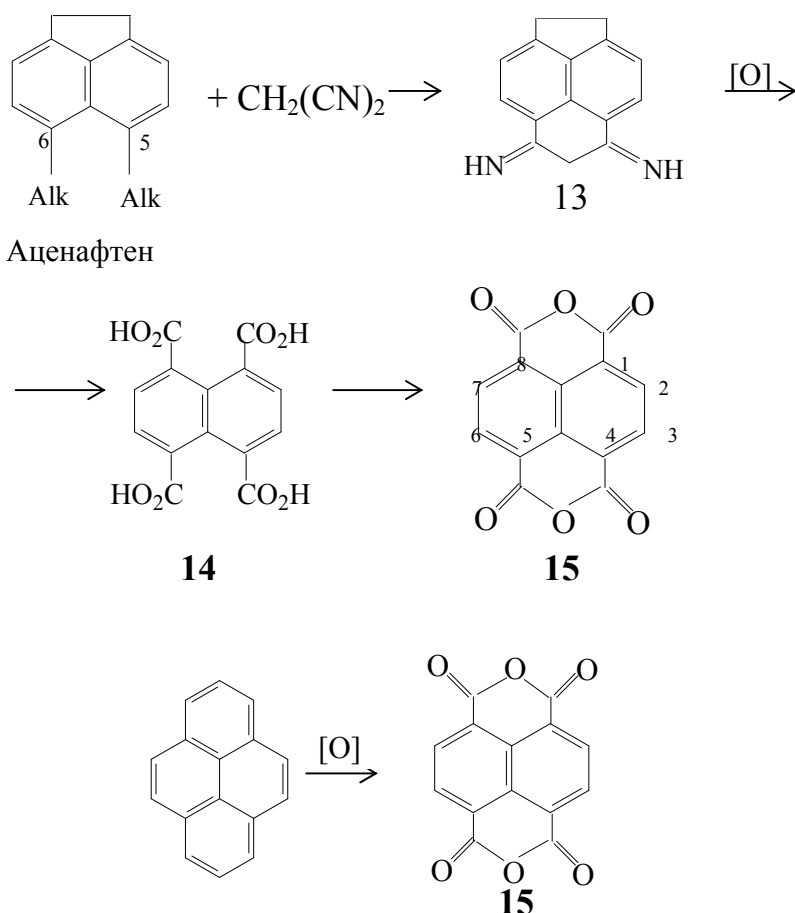
Лабораторный способ получения диангирида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты базируется на использовании диметил-4-иод-1,2-диметилфталата (**11**). Нагревая **11** до 513 К, медленно добавляют эквивалентное количество порошкообразной меди при перемешивании, повышая далее температуру до 533 К. После выдерживания реакционной смеси при этой температуре в течение 1 ч получают тетраметилэфир (**12**) и далее по схеме - целевой продукт (**10**).



12.3. ДИАГИДРИДЫ НАФТАЛИНТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

12.3.1. Получение диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты

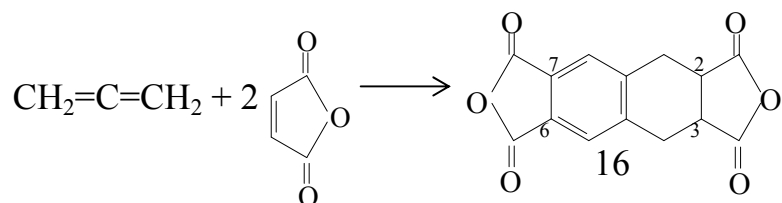
Диангидрид (**15**) нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты, производимый в промышленных масштабах, получают окислением 5,6-диалкилаценафтена или пирена. При конденсации аценафтена с малондинитрилом и окислении образующегося дикетимида (**13**) смесью гипохлорита натрия с перманганатом калия, хромовой или азотной кислотой получают тетракарбоновую кислоту (**14**). Пирен может быть окислен до диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (**15**) в присутствии пентоксида ванадия смесью бихромата натрия и серной кислоты с последующей обработкой гипохлоритом натрия и гидроксидом бария или в две стадии с окислением пирена смесью олеума с азотной кислотой:



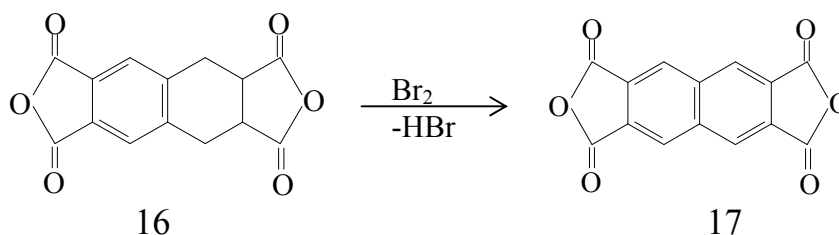
Получаемый диангидрид (**15**) белого цвета сублимируется без плавления при температуре выше 633 К и может быть очищен перекристаллизацией из уксусной кислоты.

12.3.2. Получение диангида нафталин-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты

При взаимодействии малеинового ангидрида с алленом получается диангидрид 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидронафталин-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты (**16**):



В результате бромирования этого диангида получается нестойкое промежуточное соединение, легко претерпевающее дегидробромирование с образованием диангида нафталин-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты (**17**):

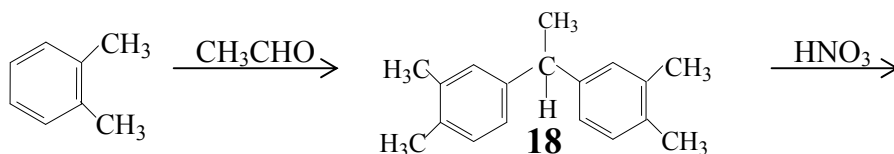


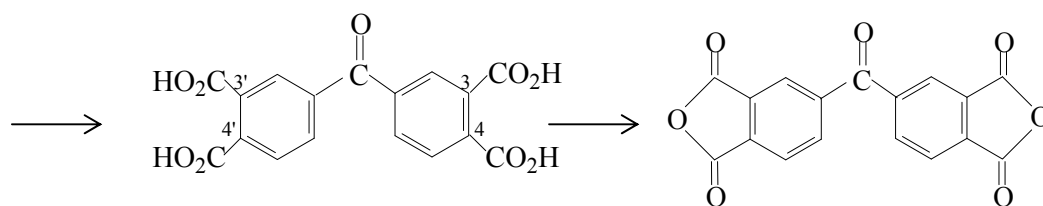
Диангидрид плавится при температуре выше 673 К и может быть очищен перекристаллизацией из уксусного ангидрида.

12.4. ДИАНГИДРИДЫ БЕНЗОФЕНОН- И ПЕРИЛЕНТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

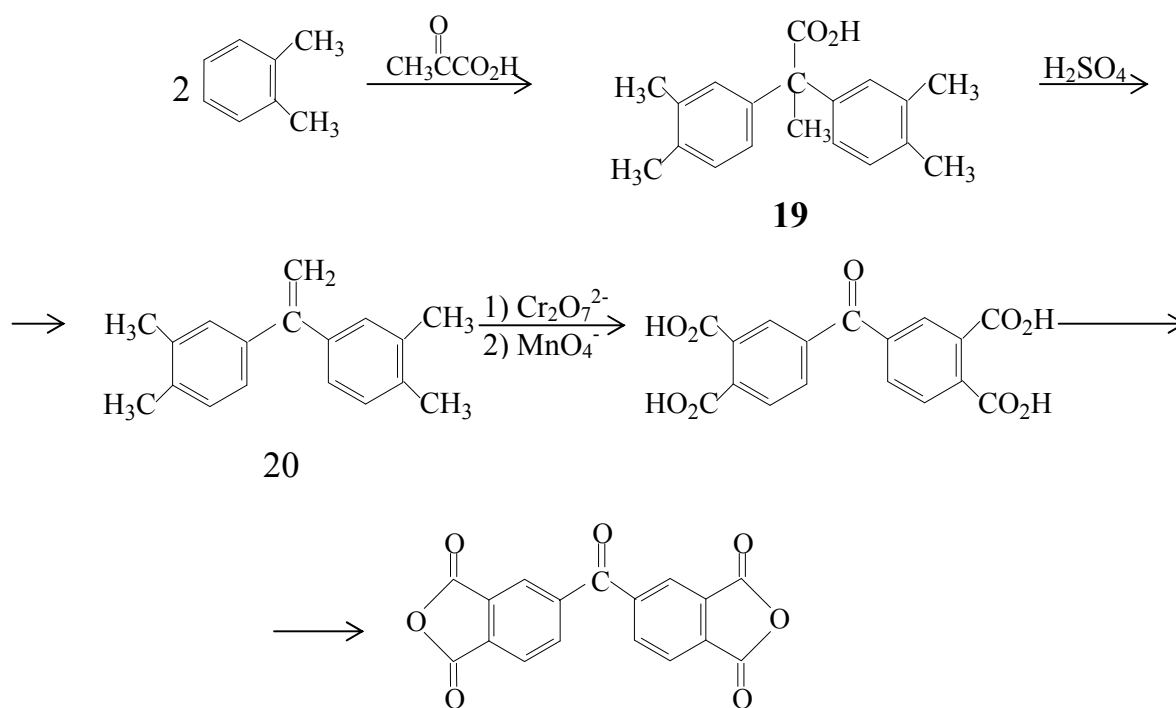
12.4.1. Получение диангида бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты

Диангидрид бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты в промышленности получают конденсацией *o*-ксилола с ацетальдегидом и последующим окислением образующегося 1,1-бис(3,4-диметилфенил)этана (**18**) до целевого продукта азотной кислотой:



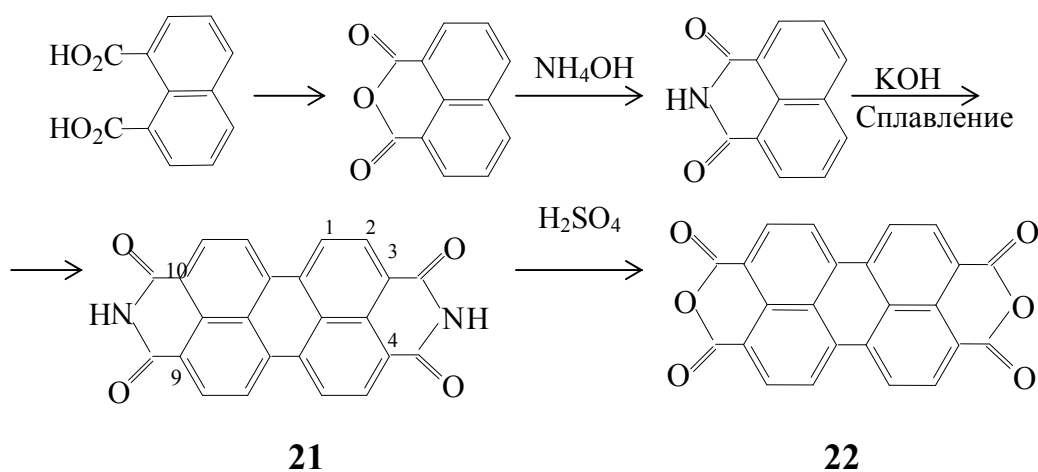


Альтернативный метод включает конденсацию *o*-ксилола с пировиноградной кислотой, превращение образующейся при этом 2,2-бис(3,4-диметилфенил)пропионовой кислоты (**19**) путем обработки ее серной кислотой в 1,1-бис(3,4-диметилфенил)этен (**20**) и двухстадийное окисление соединения **20** до целевого продукта:



12.4.2. Получение диангида перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты

Диангидрид перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты производится в промышленности нагреванием нафталевой кислоты с образованием ангидрида, который переходит в соответствующий имид при обработке гидроксидом аммония. При сплавлении со щелочью нафталимид превращается в диимид (**21**) перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты. Диимид переводят в диангидрид (**22**) путем обработки его серной кислотой.

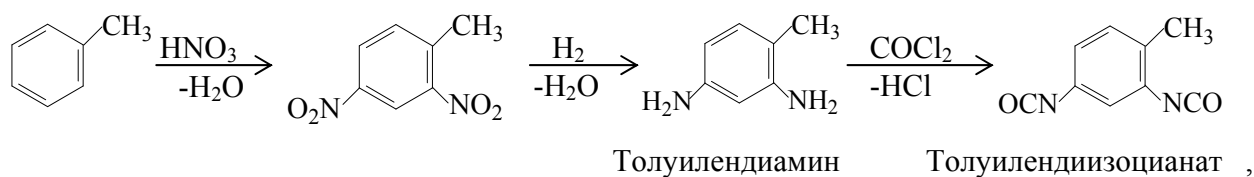


Образующийся диангидрид красно-коричневого цвета плавится при температуре выше 633 К.

12.5. АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИАМИНЫ

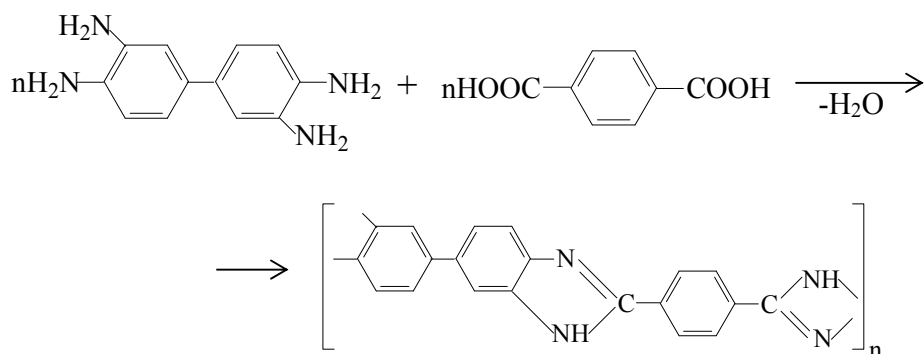
12.5.1. Получение *o*- и *m*-фенилендиаминов

m-Фенилендиамин применяют в синтезе полиимидов при их поликонденсации с диангидами тетракарбоновых кислот для получения полиамидов. Толуилендиамин является промежуточным продуктом в синтезе толуилендиизоцианата

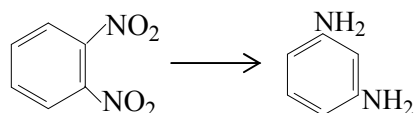


который используется в качестве мономера в производстве полиуретанов и полиэфируретанов.

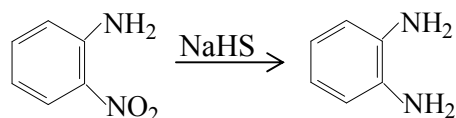
В результате поликонденсации тетраминов с ароматическими дикарбоновыми кислотами происходит образование прочного бензимидазольного цикла:



В промышленности *m*-фенилендиамин получают восстановлением *m*-динитробензола порошком Fe в HCl (с выходом 74%) или же Zn в HCl:



o-Фенилендиамин производят восстановлением *o*-нитроанилина при действии NaHS:

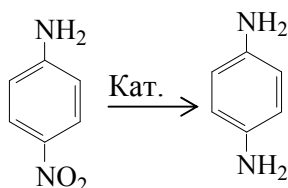


Иногда реакцию катализируют цинковой пылью в водно-спиртовом растворе NaOH. В последние годы каталитическое гидрирование осуществляют в присутствии катализатора Pd/C при 343-363 К и 3 МПа с выходом целевого продукта 85-90%.

12.5.2. Получение *p*-фенилендиамина

Впервые *p*-фенилендиамин был получен в промышленном масштабе чугунами стружками в соляной кислоте. Этот старый метод используется в промышленности до настоящего времени.

p-Фенилендиамин в промышленности получают восстановлением *p*-нитроанилина при действии Na₂S, порошка Fe в HCl или Zn в KOH:

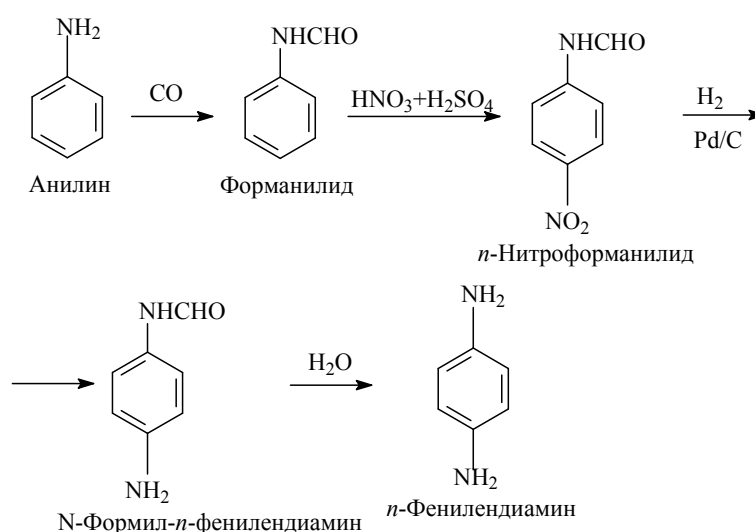


Процесс получения *n*-фенилендиамина состоит из следующих стадий:

- восстановление *n*-нитроанилина до диамина;
- очистка технического *n*-фенилендиамина.

В реактор загружают воду, чугунную стружку и соляную кислоту. Смесь перемешивают, нагревают и добавляют отдельными порциями *n*-нитроанилин. Восстановление проводится при температуре кипения смеси. В качестве восстановителя *n*-нитроанилина кроме железных стружек можно использовать растворы сульфидов (например, сульфида натрия Na_2S).

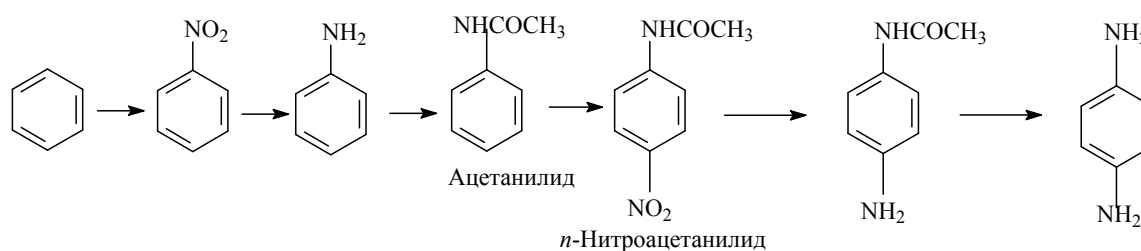
Американской фирмой "Дюпон" разработан метод получения *n*-фенилендиамина карбоксилированием анилина. Процесс проводят в несколько стадий:



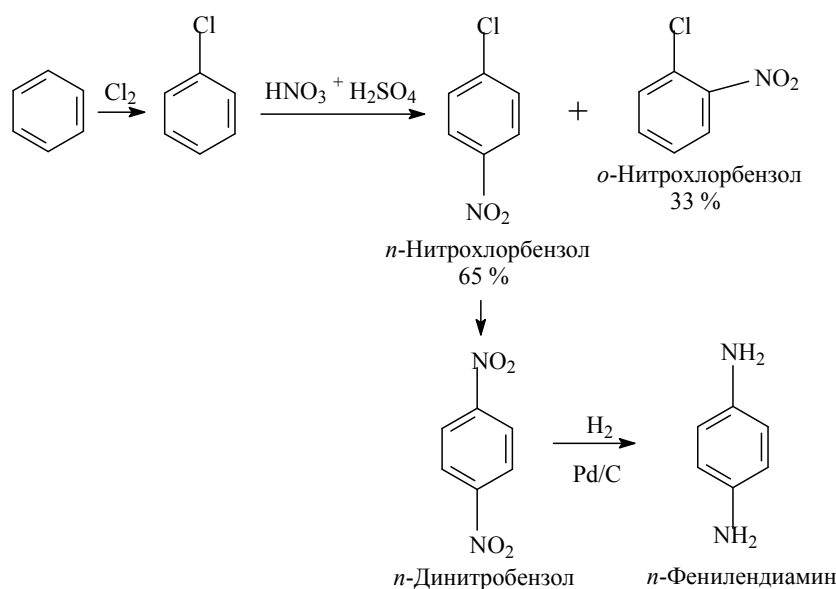
Карбоксилирование осуществляют оксидом углерода при 523-673К и 50,0-70,0 МПа в присутствии алкоголятов щелочных металлов. Полученный форманилид (выход 81%) обрабатывают нитрующей смесью ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) при температуре не выше 278 К. Образующийся с выходом 93% *n*-нитроформанилид с примесью *n*-нитроформанилида гидрируют водородом при 373-423 К и 3,5 МПа. В качестве катализатора применяют палладий на угле.

Конечный продукт содержит 53% *n*-фенилендиамина, 9% *o*-фенилендиамина, а изомерные фенилендиамины разделяют. Реакции гидрирования и гидролиза можно проводить одновременно, совмещая две стадии в одном аппарате.

В Японии используют аналогичный многостадийный процесс получения *n*-фенилендиамина, который можно представить следующим образом:

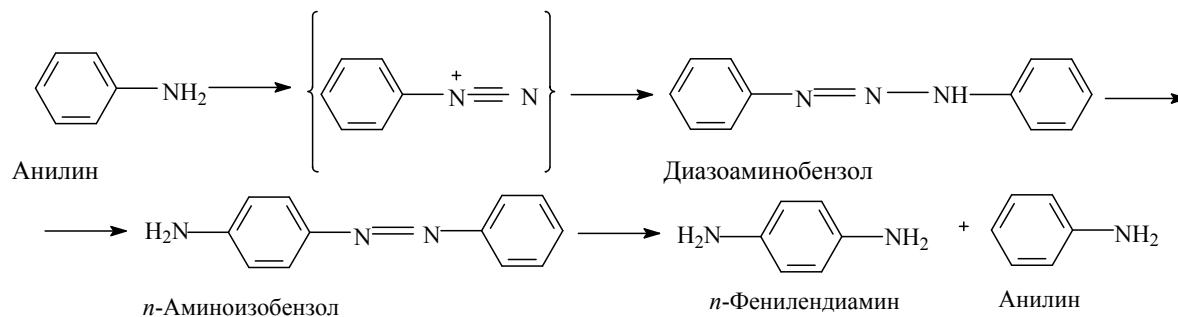


Фирма "Мицубиси" разработала процесс получения *n*-фенилендиамина через *n*-нитрохлорбензол:



Суммарный выход *n*-фенилендиамина по этому способу составляет 37%.

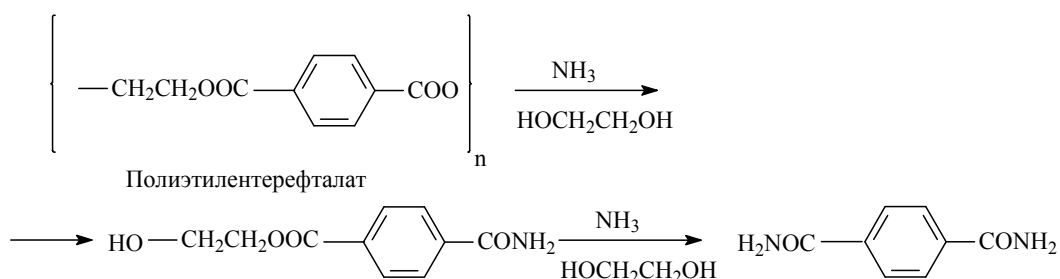
По методу, разработанному английской фирмой "АйСиАй", *n*-фенилендиамин получают диазотированием анилина разбавленной азотистой кислотой при температуре не выше 323 К. При этом сначала образуется смесь диазоаминобензола и анилина. Диазоаминобензол подвергается изомеризации при нагревании с хлоргидратом анилина. Реакционную смесь обрабатывают водным раствором щелочи для превращения хлоргидрата анилина в анилин, а аминобензол, образовавшийся в результате изомеризации, отделяют и восстанавливают водородом в присутствии никеля Ренея с образованием *n*-фенилендиамина и анилина:



После выделения *n*-фенилендиамин анилин возвращается для повторного использования.

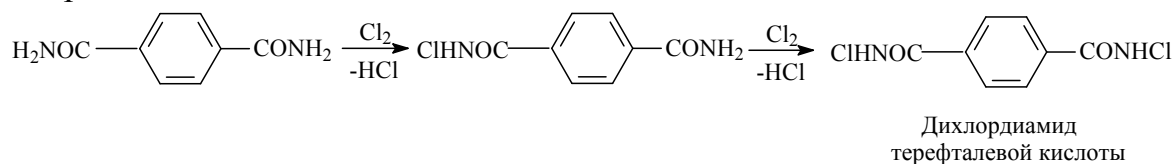
Голландская фирма АКЗО разработала метод получения *n*-фенилендиамин высокой степени чистоты из отходов производства полиэтилен- и диметилтерефталатов, а также терефталевой кислоты.

На первой стадии измельченный полиэтилентерефталат суспензируют в гликоле и подвергают аммонолизу газообразным аммиаком при 370-410 К и 0,5-1,0 МПа:

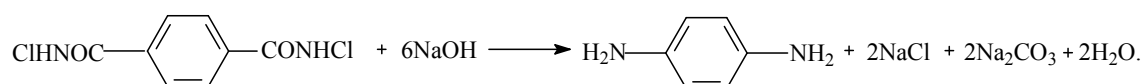


Образующийся диамид терефталевой кислоты не растворяется в гликоле и легко может быть выделен путем фильтрации. Выход диамида составляет 95% от теоретического.

Вторая стадия- хлорирование диамида терефталевой кислоты газообразным хлором:



Третья стадия – перегруппировка Гофмана _ осуществляется путем обработки дихлордиамида терефталевой кислоты раствором гидроксида щелочного или щелочноземельного металла:

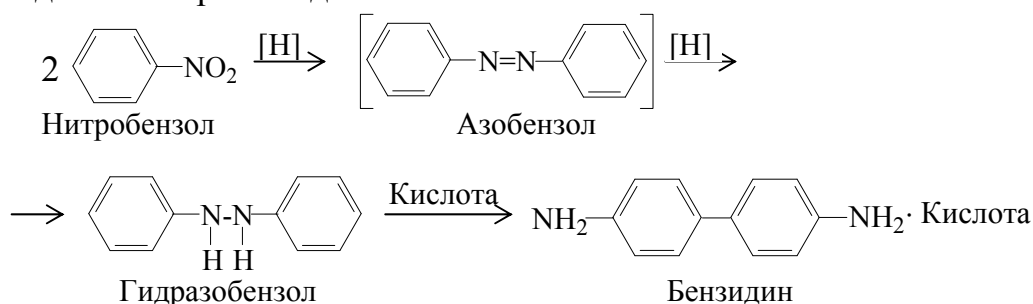


Реакция идет при 310-410 К и завершается через несколько минут.

12.5.3. Получение бензидина

Бензидин (4,4'-диаминодифенил; *p,p*-дианилин) представляет собой бесцветные кристаллы, темнеющие на воздухе.

Единственный метод промышленного производства бензидина основан на бензидиновой перегруппировке, которая заключается в последовательном восстановлении нитробензола до гидразобензола на первой стадии и его перегруппировке в бензидин на второй стадии:

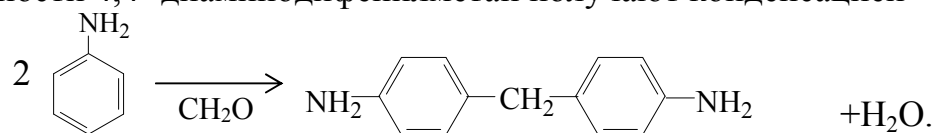


Первую стадию обычно осуществляют в щелочной среде, вторая стадия – собственно бензидиновая перегруппировка – проводится в кислой среде, в результате чего образуются кислые соли бензидина.

Восстановление нитробензола в гидразобензол протекает через промежуточную стадию восстановления с образованием азобензола. Бензидиновая перегруппировка – внутримолекулярная реакция. Механизм перегруппировки гидразобензола включает присоединение к его атомам азота на первой стадии двух протонов. Одновременно происходит гомолиз связи N-N, приводящий к возникновению двух катион-радикалов, а образование связи между атомами углерода в *para*-положениях бензольных циклов, с последующим отрывом от них двух протонов приводит к получению бензидина.

12.5.4. Получение 4,4'-диаминодифенилметана

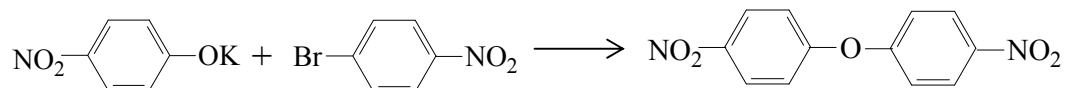
В промышленности 4,4'-диаминодифенилметан получают конденсацией



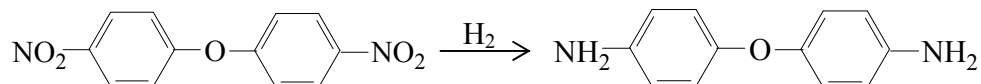
12.5.5. Получение 4,4'-Диаминодифенилоксида

4,4'-Диаминодифенилоксид находит широкое применение в синтезе полимеров, что обусловлено повышенной гибкостью цепей полимеров с простыми эфирными связями.

Предпочтительными способами его синтеза являются аммонолиз соответствующего дибромсоединения и восстановление соответствующего динитросоединения. Последнее может быть получено путем взаимодействия *p*-бромнитробензола с *p*-нитрофенолятом какого-либо металла:



Основным промышленным способом получения 4,4'-диаминадифенилоксида является каталитическое восстановление 4,4'-динитродифенилоксида:

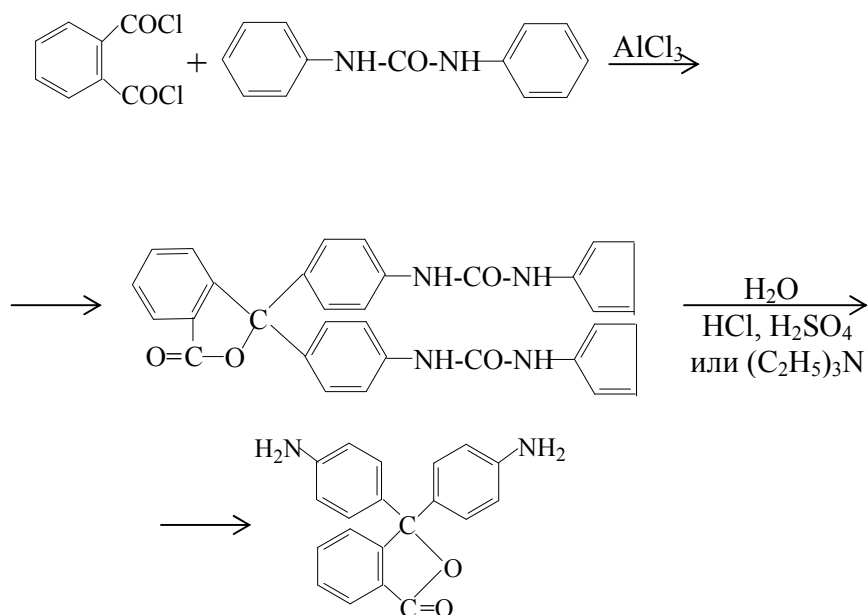


Фирма "Дюпон" использует полипиромеллитимид этого диамина для получения полимерной пленки "каптон".

12.6. ПРОИЗВОДНЫЕ АНИЛИНА

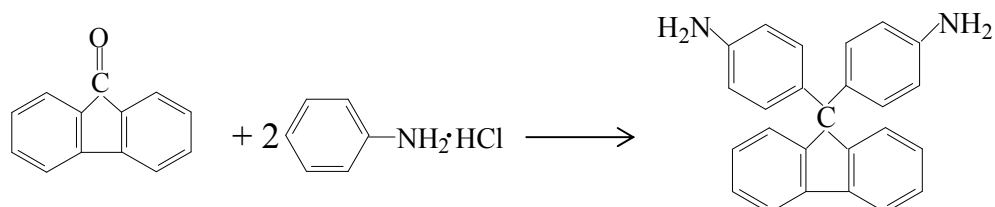
12.6.1 Получение анилинфталеина

Анилинфталейн получают конденсацией хлорангирида *o*-фталевой кислоты с дифенилкарбамидом в присутствии безводного хлорида алюминия с последующим омылением полученного продукта соляной или серной кислотой либо водным триэтиламино:



12.6.2. Получение анилинфлуорена

Анилинфлуорен получают конденсацией флуорена с анилином в концентрированной серной кислоте или с солянокислым анилином в среде анилина при 448 К:

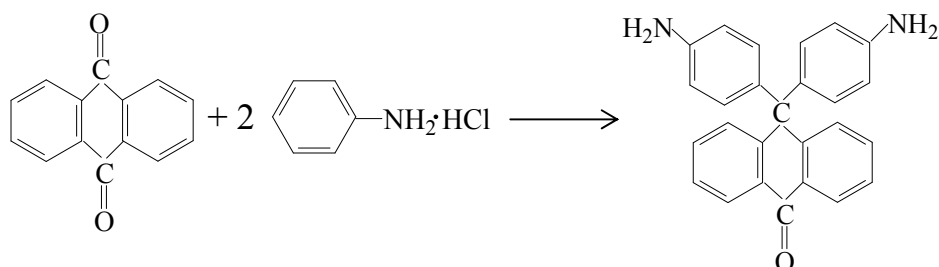


Выход технического диамина составляет 71% от теоретического.

Анилинфлуорен хорошо растворяется на холоду в ацетоне, нитробензоле, диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде; при нагревании хорошо растворим в бром- и хлорбензоле; плохо растворим в этаноле, бензоле, ксилоле и диэтиловом эфире.

12.6.3. Получение анилинантрона

Анилинантрон получают конденсацией антрахинона с солянокислым анилином в среде анилина:



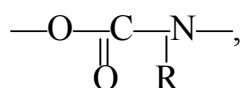
Выход неочищенного диамина составляет 18% от теоретического.

Анилинантрон растворяется в диметилформамиде, диметилацетамиде, нитробензоле; нерастворим в спирте, ароматических углеводородах, хлорированных и бромированных ароматических углеводородах и ряде других растворителей.

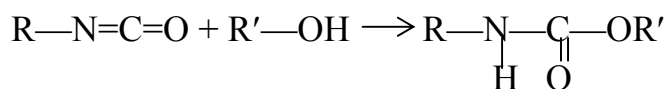
Глава 13

МОНОМЕРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИУРЕТАНОВ

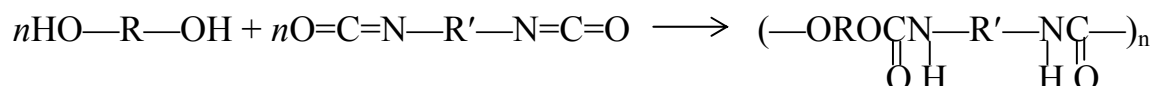
Полиуретаны - это гетероцепные полимеры, содержащие незамещенные или замещенные уретановые группы



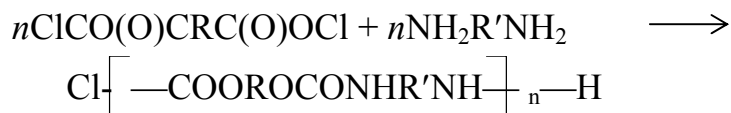
где R=H, Alk, Ar или Ac. В основе процесса получения полиуретанов лежит реакция ступенчатой миграционной полимеризации ди- или полиизоцианатов с ди- или полигидроксилсодержащими соединениями. Реакция протекает за счет миграции атома водорода при каждом акте реакции:



Первые полиуретаны на основе изоцианатов и гликолей были получены в Германии в 30-х годах XX столетия:



Наиболее удобным препаративным способом синтеза полиуретанов является взаимодействие бисхлорформатов с диаминами:



Взаимодействие изоцианатов с диолами приводит к ступенчатому наращиванию цепи, отдельные звенья которой связываются друг с другом уретановыми мостиками.

В 1934 г. в Германии на основе полиуретанов удалось получить синтетическое волокно, а в 1941 г. – пенопласты, клеи, лаки и др. Было показано, что пленко- и волокнообразующими свойствами обладают полиуретаны на основе триметиленгликоля или его высших гомологов. В то же время полиуретаны на основе этиленг-

ликоля термически менее стойки и при плавлении разлагаются с выделением газообразных продуктов. Волокнообразующие полиуретаны на основе бутандиола и гексаметилендиизоцианата выпускались в ФРГ под марками "Игамид U" и "Перлон U".

В Японии в 1940 г. началось производство полиуретана на основе гександиола и тетраметилендиизоцианата марки «Полуран».

Конденсация диизоцианатов с преполимерами, содержащими концевые гидроксильные группы, получила значительно большее промышленное развитие, чем прямая конденсация диизоцианатов с мономерными диолами. Полимеры, имеющие свободные концевые изоцианатные группы, обрабатывают гликолями, способствующими удлинению или сшиванию макромолекулярных цепей. Очень хорошие результаты получаются при использовании бутандиола-1,4, который длительное время применялся как отвердитель полиуретана марки "вулколлан" на основе полиэфира этиленгликоля и адипиновой кислоты.

Полиуретаны являются одними из наиболее многотоннажных полимеров. На основе полиуретанов получают: термопласты, волокна, эластомеры, синтетическую кожу, клеи, латексы, лаки. Большую часть полиуретанов (~ 90%) выпускают в виде пенополиуретанов (жестких и эластичных).

По износостойкости уретановые эластомеры превосходят резину, каучук, и многие другие материалы. Они сохраняют высокую эластичность в широком диапазоне изменения твердости. Наряду с отличными физико-механическими свойствами уретановые эластомеры обладают хорошей сопротивляемостью большим деформациям при сохранении эластичности, что позволяет использовать их в качестве конструкционных материалов. Больше всего (50-70%) выпускают литьевых уретановых эластомеров. Их применяют для изготовления шин, валиков, ремней, бесшумных шестерен, вибростойких деталей, волокон, фильтровальных тканей и теплоизоляции. Разработаны уретановые каучуки, из которых изготавливают протекторы для автомобильных шин, подошвы для обуви, дисковые затворы устройств для транспортировки нефти, уплотнительные кольца гидропрессов высокого давления, тормозные ролики и многое другое.

Полиуретановые волокна по ряду свойств превосходят полиамидные. Из них изготавливают фильтровальные, защитные и парашютные ткани, приводные ремни, канаты, изоляционный материал для кабелей и рыболовную снасть.

На основе полиуретанов вырабатывают синтетическую кожу для обувной промышленности. Эта кожа имеет пористую структуру, сходную с натуральной кожей, удовлетворяет требованиям гигиены, сохраняет свойства при температуре до 223 К, превосходит натуральную кожу по водостойкости, прочности простоте ухода и на 30% легче ее. Одна из торговых марок - "корфам". Сегментированные полиуретаны – прочный эластичный материал, обладающий гемосовместимыми

свойствами, благодаря чему он применяется при изготовлении протезов органов и тканей для восстановительной хирургии.

Традиционным способом получения полиуретанов, используемых в промышленности, является взаимодействие соединений, содержащих изоцианатные группы, с би- и полифункциональными гидроксилсодержащими соединениями:



где R – AlkCO, Arylen; R' - Alkylen, остаток олигогликолей, полиэфиров.

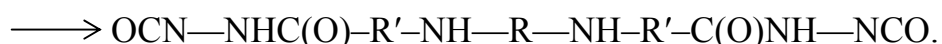
При эквимольном соотношении двух бифункциональных компонентов синтеза образуются линейные полиуретаны. Полимеры такого строения имеют много общих свойств с полиамидами и другими линейными полимерами. Путем подбора компонентов – диизоцианатов и гидроксилсодержащих соединений – можно в широких пределах варьировать свойства полимеров. В том случае, если один из мономеров имеет функциональность более двух, получают сетчатые полиуретаны. Сетчатые полимеры получают также в том случае, если наряду с двумя основными мономерами используются агенты удлинения и структурирования (триолы, вода, диамины и др.).

Рассмотренный метод получения полиуретанов наиболее распространен, однако существуют и другие способы синтеза.

Макромолекула полиуретана в зависимости от мольного соотношения мономеров может иметь различные концевые реакционноспособные группы. На реакционной способности этих групп основаны методы удлинения цепей и получения блоксополимеров. Так, при взаимодействии двух молекул полиуретанов, полученных при избытке диизоцианата и имеющих концевые изоцианатные группы, с водой происходит удлинение цепи и возникновение карбамидной группировки:

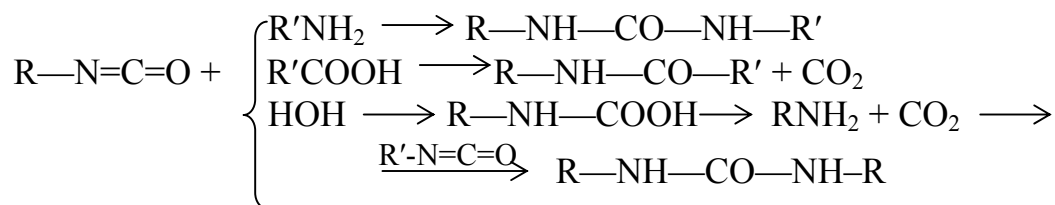


Аналогичное удлинение цепей с образованием карбамидной группировки происходит при взаимодействии такого полиуретана с диаминами:

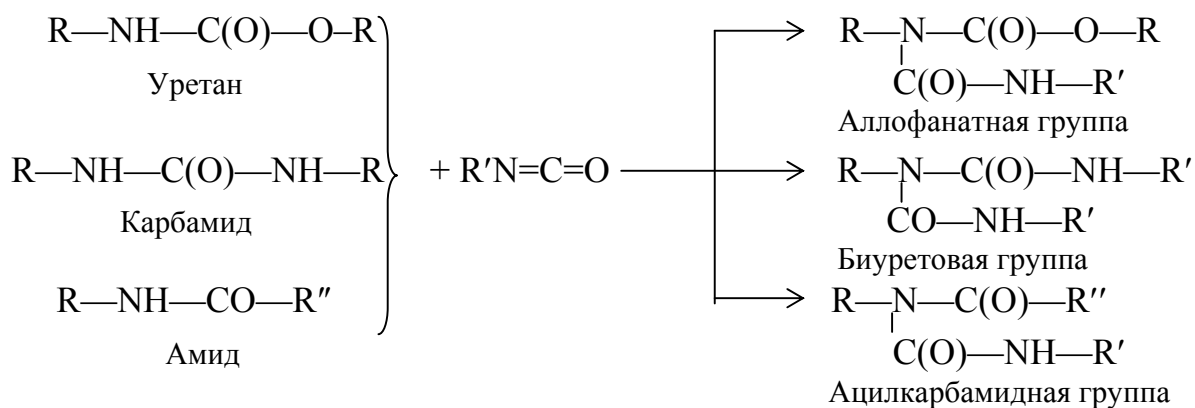


Таким способом получают высокомолекулярные полиуретаны, в основной цепи которых чередуются уретановые и карбамидные группировки.

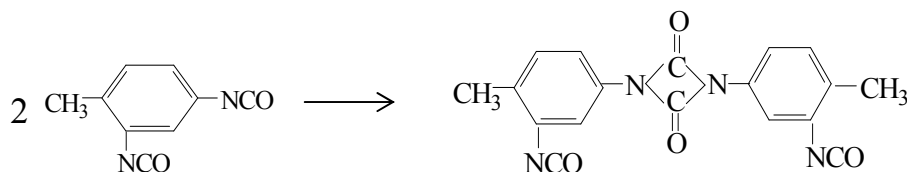
При образовании полиуретанов могут протекать и другие реакции, широко используемые в промышленности:



Первичные продукты присоединения содержат в карбамидных, уретановых, амидных и других группах реакционноспособные атомы водорода, которые при повышенных температурах взаимодействуют с изоцианатами с образованием новых группировок:



Реакции димеризации диизоцианатов приводят к образованию уретдионного цикла:



Рассмотренные особенности образования полиуретанов показывают, что они в отличие от полимеров других классов, содержат цепи с разными типами связей. В ряде случаев концентрация уретановых связей в цепях полимера сравнима с концентрацией связей других типов. Несмотря на это, основные характеристики данного класса полимеров определяются участием изоцианатов в реакциях синтеза, и поэтому все такие полимеры относятся к классу полиуретанов.

В процессах получения полимерных материалов на основе полиуретанов широко используются трифункциональные соединения, содержащие либо гидроксильные группы, например глицерин, либо триизоцианаты.

Синтез полиуретанов, как видно из изложенного выше, основан на применении соединений с изоцианатными группами, отличающимися уникальной реакционной способностью. Такая особенность строения мономеров определяет многообразие химических превращений полиуретанов. Это создает возможность в пределах одного класса соединений – полиуретанов – получать материалы с самыми разнообразными свойствами.

13.1. ДИАМИНЫ

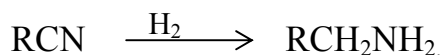
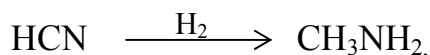
В качестве исходных соединений для получения изоцианатов широко используют ароматические и алициклические диамины. Одним из основных путей получения диаминов является каталитическое восстановление динитрилов. Кроме этого применяют процессы восстановления динитросоединений и другие методы.

Наибольшее распространение из алифатических диаминов, используемых в синтезе поликонденсационных полимеров, получили нормальные α, ω -диамины, ациклические диамины, пиперазины и ксилидендиамины.

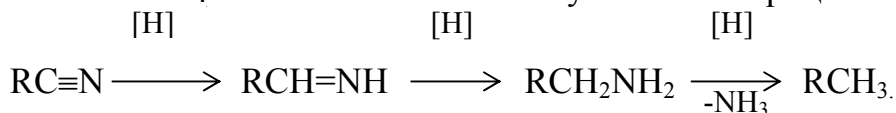
Ниже рассмотрены реакции получения диаминов, которые не были рассмотрены в гл.12.

13.1.1. Получение диаминов восстановлением динитрилов

Гидрирование динитрилов является одним из основных путей синтеза диаминов. Реакция нитрила осуществляется в присутствии типичных катализаторов гидрирования под давлением:

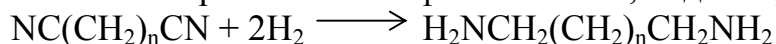


Восстановление нитрилов является многоступенчатым процессом:



Обычно нитрилы восстанавливают до аминов.

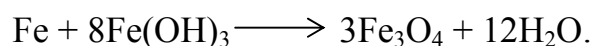
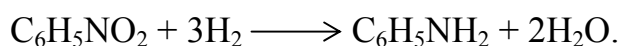
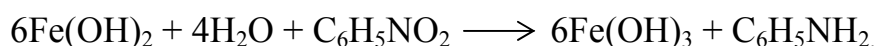
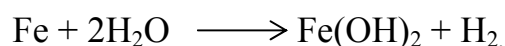
Восстановление нормальных алифатических α, ω -динитрилов



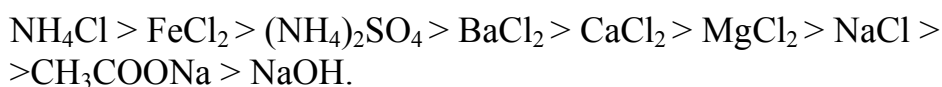
с образованием соответствующих диаминов можно проводить гидридами металлов, в частности литийалюминийгидридом, который является наиболее универ-

**Восстановление динитросоединений металлами
в кислой среде**

Этот способ широко применяется в промышленности. Для восстановления используют богатые ферритом и графитом серые чугуны. При восстановлении моонитросоединений – нитробензолов - в амины чугунной стружкой одновременно протекают следующие реакции:



Восстановление проводят, как правило, в среде электролитов – растворов NH_4Cl , FeCl_2 , CaCl_2 , NaCl и др. По уменьшению активности электролиты располагаются в следующий ряд:



Наиболее часто используют хлорид аммония. С увеличением рН среды реакция замедляется и при $\text{pH} > 12$ практически прекращается. Железный шлам Fe_3O_4 возвращается в металлургический цикл.

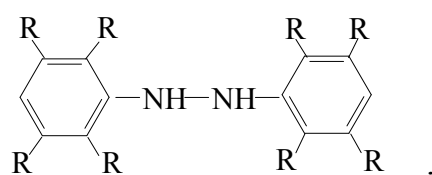
Восстановлением чугунными стружками в промышленности получают *о*-, *м*-, *п*-фенилендиамины, 2,6-диамино-*п*-ксилол. Восстановлением 4,6-динитро-1,3-диметилбензола в нейтральной среде получают 4,6-диамино-1,3-диметилбензол, гидрированием 3,3-динитро-4,4-диаминогексафтордифенилового эфира получают 3,3,4,4-тетрааминогексафтордифениловый эфир. Таким же путем получают 3,5-диамино-*п*-ксилол, 3,5-диаминотолуол.

Восстановлением соответствующих нитросоединений железными стружками могут быть получены 3,3,4,4-тетраамино- и 3,4,4-триаминодифениловые эфиры, применяемые при изготовлении термостойких полимерных материалов.

Недостатками этого метода являются необходимость возвращения в металлургический цикл шлама, загрязненного аминами, и большие затраты энергии на получение готового продукта.

Восстановление динитросоединений металлами в щелочной среде

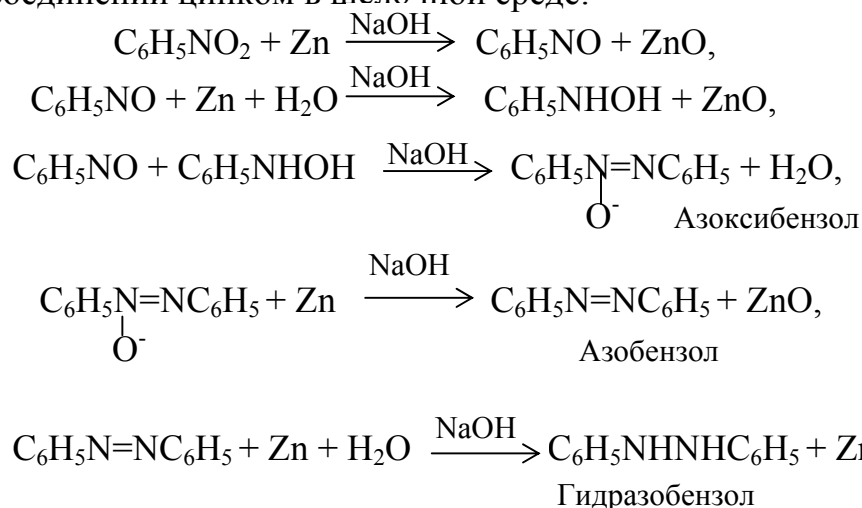
В 1845 г. при действии на гидразобензол серной кислоты Н.Н. Зинин получил 4,4'-диаминодифенил, названный им бензидином. Открытая Зининым реакция до сих пор лежит в основе промышленного получения бензидиновых оснований. Бензидин и его производные используют в качестве исходных веществ для получения диизоцианатов и красителей. Вследствие высокой канцерогенности бензидиновых соединений предпочитают вводить в реакцию непосредственно гидразосоединения формулы



где R – H, Hal, Alk, AlkO, AcO.

Достоинством данного способа является то, что в этом случае не надо производить перегруппировку гидразосоединения. Реакция протекает в инертных растворителях, применяемых при получении диизоцианатов путем фосгенирования аминов.

Гидразобензол и другие побочные продукты получают восстановлением мононитросоединений цинком в щелочной среде:

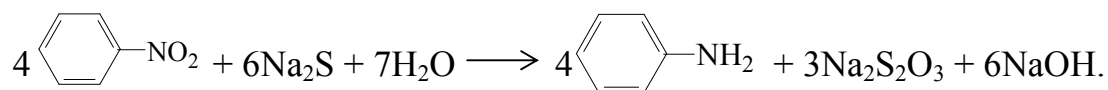


Реакцию синтеза гидразосоединений обычно проводят в две стадии: на первой получают азоксибензол и азобензол в среде концентрированной щелочи, а на второй - продукты восстанавливают до гидразобензола в разбавленной щелочи.

Из других методов получения гидразосоединений используют каталитическое восстановление нитросоединений (динитросоединений) водородом в щелочной среде. В качестве катализатора используют платину, никель и другие металлы VIII группы.

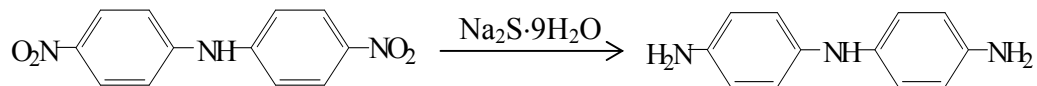
Восстановление динитросоединений сульфидами

Использование сульфидов для восстановления мононитросоединений было предложено Н.Н. Зининым:



Диамины можно получать восстановлением нитроанилинов в присутствии гидросульфита натрия. При восстановлении нитрогрупп желательно избегать образования свободной щелочи, которая разрушительно действует на нитросоединения. С этой целью проводят сплавление сульфида натрия ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) с динитросоединением при температуре не выше 380 К.

Например, 4,4'-динитродифениламин переходит в 4,4'-диаминодифениламин:



Каталитическое восстановление динитросоединений

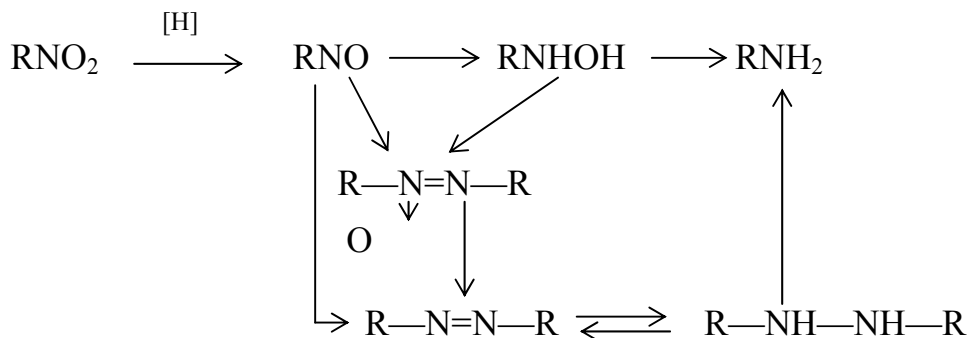
Наибольшее распространение в настоящее время получил метод каталитического гидрирования. Этот метод начал развиваться после разработки процессов получения дешевого промышленного водорода. Например, при получении анилина этим способом, по сравнению с методом восстановления чугунами стружками расходы на сырье снижаются на 25%, на энергию – на 80%, а производительность труда повышается в 3 раза.

Существует два способа каталитического восстановления нитросоединений до аминов – парофазное и жидкофазное гидрирование. Первый метод имеет некоторые преимущества, однако для получения диаминов он не применяется, так как динитросоединения нельзя переводить в паровую фазу из-за их взрывоопасности.

Диамины в основном получают жидкофазным гидрированием. Процесс проводят следующим образом: растворенные, эмульгированные или суспендированные

динитросоединения обрабатывают водородом под давлением в присутствии катализаторов – металлов VIII группы.

Механизм гидрирования на примере нитробензола в нейтральной и щелочной водно-спиртовой среде на скелетном никеле осуществляется в соответствии со схемой



В присутствии избытка водорода нитробензол и фенолгидроксиламин восстанавливаются до амина. Поэтому при работе с никелевым катализатором, на котором адсорбированный водород легко вытесняется с поверхности катализатора молекулами нитросоединения, реакцию необходимо проводить под давлением водорода.

При гидрировании на платиновом катализаторе, который содержит прочно связанный адсорбированный водород, не вытесненный нитросоединениями, скорость реакции зависит от скорости активации самого нитросоединения.

При восстановлении динитросоединений наиболее часто применяют никель, платину и палладий. Реакцию осуществляют при 300-400 К и давлении 0,1-1,0 МПа.

13.2. ДИИЗОЦИАНАТЫ И ИЗОЦИАНАТЫ

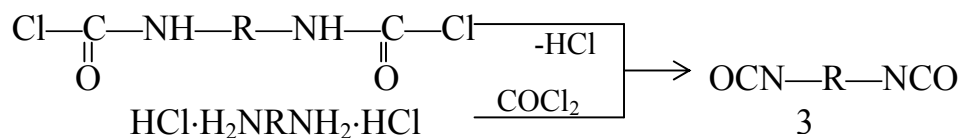
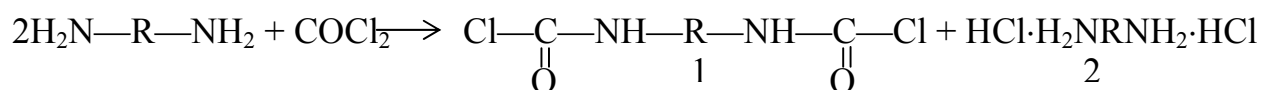
Изоцианаты – органические эфиры изоциановой кислоты общей формулы $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$.

Для получения диизоцианатов $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ в качестве исходных соединений широко используют ароматические и алициклические диамины.

Промышленный метод получения изоцианатов основан на фосгенировании аминов. В лабораторной практике изоцианаты получают также путем перегруппировки Курциуса, Лоссена и Гофмана (см. ниже). Чаще всего эти способы используют в тех случаях, если соответствующие амины труднодоступны или в присутствии фосгена разлагаются.

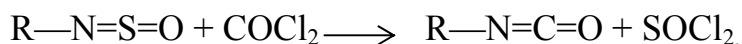
13.2.1. Фосгенирование аминов

Впервые изоцианат был получен Хентшелем в 1884 г. смешением раствора диамина в инертном растворителе с избытком раствора фосгена при температуре ниже 293 К. В качестве полупродуктов образовывались дикарбамоилхлориды и (1) и дихлоргидраты диамина (2), которые при 323-343 К дегидрохлорировались до диизоцианата (3). Карбамоилхлориды превращались в диизоцианаты при температуре выше 373 К:



По другому способу диамины обрабатывали хлоридом водорода или диоксидом углерода с образованием соответственно дихлоргидрата или дикарбаминовой кислоты, которые затем фосгенировали при температурах выше 373 К. Недостатком этого способа является низкая скорость реагирования газообразного фосгена с твердыми солями диамина.

Наряду с этими используются методы, позволяющие проводить фосгенирование аминов в более мягких условиях. Так, сначала амины обрабатывают тионилхлоридом, а затем образующиеся N-сульфиниламины фосгенируют и получают изоцианаты с высоким выходом. Реакция катализируется пиридином или диметилформамидом:

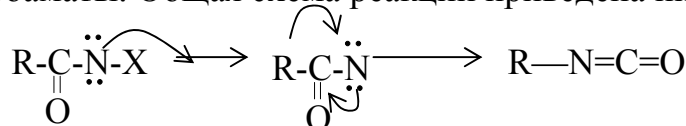


Вместо фосгена для превращения первичных аминов в соответствующие изоцианаты можно применять трихлорметилхлорформиат и другие производные фосгена.

13.2.2. Перегруппировки Курциуса, Гофмана и Лоссена

В лабораторной практике для синтеза изоцианатов используют перегруппировки, протекающие через образование промежуточных ацил- и ароилнитренов. Про

Промежуточный нитрен RCON может получаться при нагревании или фотолизе. Часто реакцию проводят в спирте, выделяя вместо неустойчивых изоцианатов стабильные карбаматы. Общая схема реакции приведена ниже:



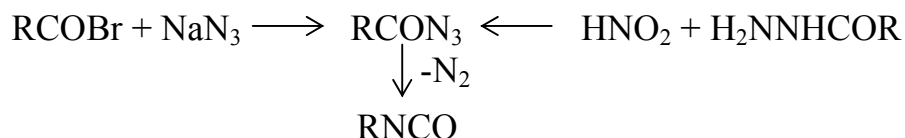
Если $\text{X} = \text{N}_2$, $-\text{N}=\text{N}-$, то это перегруппировка Курциуса.

Если $\text{X} = \text{Cl}$, Br - это перегруппировка Гофмана.

Если $\text{X} = \text{OH}$ или $\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$, или $\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$, или $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ - перегруппировка Лоссена.

При перегруппировке Курциуса используются азиды карбоновых кислот, которые образуются при взаимодействии хлорангидридов карбоновых кислот с азидом натрия или при реакции гидразидов карбоновых кислот с азотистой кислотой. Азиды карбоновых кислот получают *in situ* в среде инертных органических растворителей, например в бензоле.

При осторожном нагревании реакционной смеси азид перегруппировывается с выделением азота с образованием изоцианата (перегруппировка Гофмана):



Этот способ, однако, широко не используется как из-за высокой стоимости исходных веществ, так и вследствие опасности работы с большими количествами термически малоустойчивых диазидов.

Перегруппировка Гофмана находит ограниченное применение для синтеза изоцианатов, получаемых в этом процессе в водной среде, в которой они неустойчивы. Более широко этот метод используют, когда вместо гипобромита натрия берут *трет*-бутилгипохлорит.

Перегруппировка гидроксамовых кислот по Лоссену также редко применяется для получения изоцианатов. Недостатком этого способа является то обстоятельство, что образующийся изоцианат обычно собирается в водной фазе.

Для производства полиуретанов используют преимущественно следующие диизоцианаты: 2,4-толуилен-, 2,6-толуилен-, 4,4-дифенилметан-, гексаметилен-, ксилилен и нафталиндиизоцианаты.

13.2.3. Получение толуилендиизоцианатов

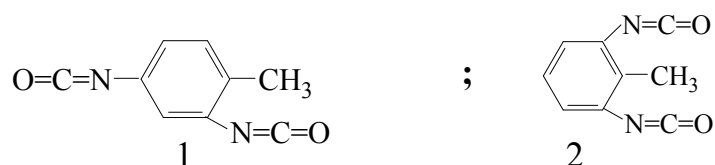
Толуилендиизоцианаты (диизоцианатотолуолы, ТДИ) с молекулярной массой 174,16 представляют собой жидкости или кристаллы от белого до желтого цвета с острым едким запахом, растворяющиеся в ароматических углеводородах, нитробензоле, диэтиловом эфире, ацетоне и других апротонных органических растворителях. Некоторые свойства диизоцианатов приведены в табл. 13.1.

Таблица 13.1.

Физические свойства толуилендиизоцианатов и их смесей.

Соединение	T _{пл.} , К	T _{кип.} , К/Па	d ₄ ²⁰
2,3-ТДИ	-	-	-
2,4-ТДИ	294,8	523/7448	1,2178
2,5-ТДИ	312	393/91,14	1,2001
2,6-ТДИ	281,5	393/98	1,2271
3,4-ТДИ	-	393/98	1,2271
2,4-ТДИ (80%) + 2,6-ТДИ (20%)	286,89	523	1,2184
2,4-ТДИ (65%) + 2,6-ТДИ (35%)	278	523	1,222

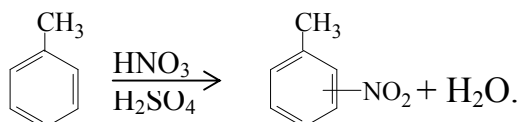
Чаще всего применяют 2,4-толуилендиизоцианат (1) и 2,6-толуилендиизоцианат (2)



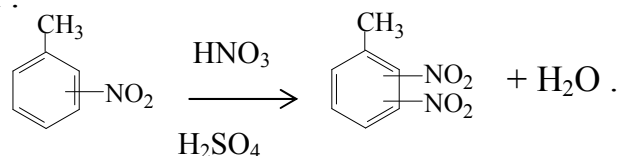
в соотношении 80:20 и 65:35.

Процесс получения ТДИ, разработанный фирмами "Мейсснер", "Канадиен Индастриз", состоит из двух стадий.

На первой стадии смесь серной и азотной кислот и толуола превращают в смесь трех мононитротолуолов в соотношении: орто-: мета-: пара- = 59:4:37.



На второй стадии те же самые реагенты мононитротолуолом превращают в динитротолуолы :



Полученная смесь содержит шесть изомеров, преимущественно, 2,4- (~80%) и 2,6- (~20%).

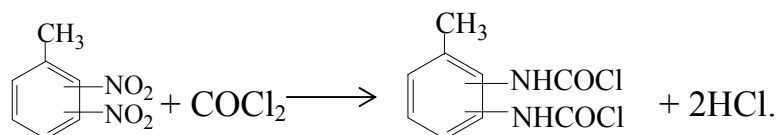
Восстановление динитротолуолов в толуилендиамин

Восстановление динитротолуолов в диаминотолуол осуществляют каталитически водородом в присутствии скелетного никеля, поддерживаемого в суспензии в среде метанола, используемого в качестве растворителя. Этот процесс не сопровождается изомеризацией, и селективность по диамину достигает 99%. Превращение происходит в серии реакторов с мешалкой при парциальном давлении водорода 8,5 МПа и температуре ~450 К.

Фосгенирование толуилендиамина

Толуилендиамин реагирует с фосгеном в две стадии.

На первой стадии при низкой температуре (273-303 К) образуется дикарбамилдихлоридтолуол:



На второй стадии этот полупродукт превращается в диизоцианат при 443 К и продолжительности реакции 2-3 ч. Диизоцианат образуется с выходом 80%.

Синтез фосгена

Фосген (дихлорангидрид угольной кислоты) COCl_2 - бесцветный газ с запахом прелого сена или гниющих фруктов с т. кип. 280,56 К, плохо растворим в воде, хорошо растворим в органических растворителях. Фосген – отравляющее вещество удушающего действия, его смертельная концентрация - 3,2 мг/л при экспозиции 1 мин.

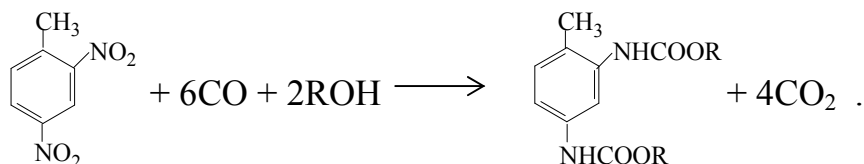
Фосген применяется в самых разных отраслях промышленности, в том числе в качестве сырья в производстве изоцианатов и поликарбонатов. Фосген получают прямым взаимодействием хлора и оксида углерода в присутствии активированного угля при 323 К:



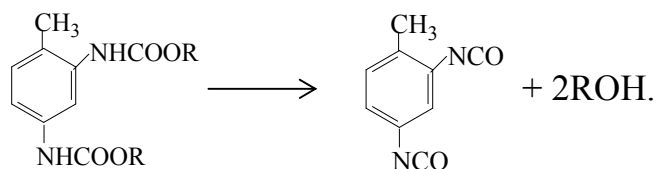
Реакция является экзотермической и вследствие этого равновесие при повышении температуры смещается влево. Равновесие практически полностью смещается вправо при температуре ниже 473-523 К. В промышленности синтез фосгена осуществляют на гетерогенном катализаторе – активированном угле - при 473 К. Для отвода выделяющегося тепла процесс проводят в трубчатом реакторе, в трубках которого на активированном угле происходит образование фосгена, а в межтрубном пространстве циркулирует вода, являющаяся хладагентом. Образовавшийся фосген из катализата удаляется путем конденсации при охлаждении водой или рассолом. Остатки фосгена удаляются путем абсорбции.

Другие промышленные методы синтеза толулендиизоцианатов

Применение фосгена создает некоторые экологические проблемы, и поэтому более предпочтительными являются методы, не использующие фосген. Фирма "Мицуи Тоацу Кемикалз" (Япония) разработала процесс, основанный на карбонилировании динитротолуола в присутствии спирта. В процессе применяют катализатор - палладий на носителе (активированном угле). Каталитическая система содержит также хлорид железа и пиридин. В результате получают диуретаны или бикарбаматы:

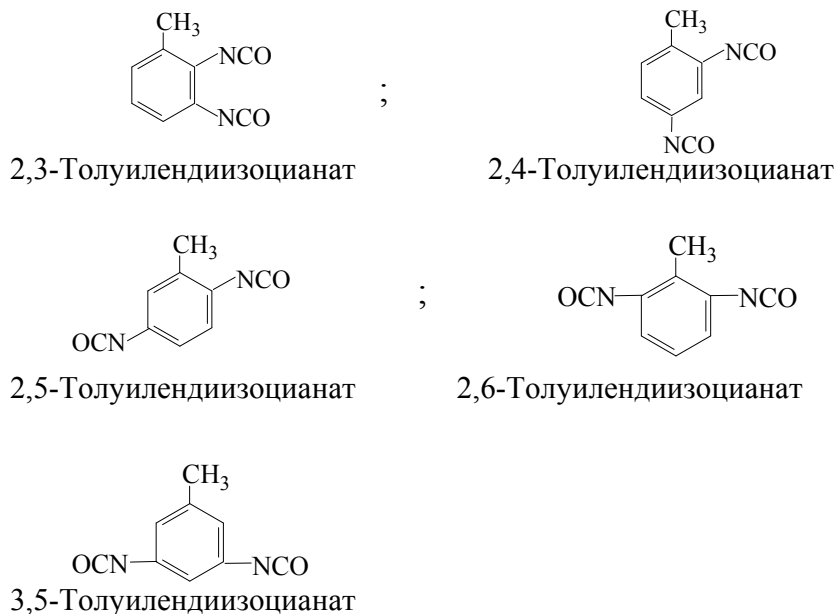


Диуретаны затем подвергаются термическому разложению до диизоцианатов и спиртов:



Карбонилирование проводят при 433 К и 7,0 МПа. Динитротолуол превращается практически полностью за 2,5 ч. Термическое разложение карбаматов осуществляют в вакууме при 523 К в присутствии в качестве катализатора нафтената цинка.

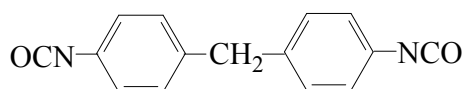
Производятся следующие толуилендиизоцианаты:



Мировое производство ТДИ превышает 900 тыс. т/год.

13.2.4. Получение 4,4'-дифенилметилендиизоцианата

4,4'-Дифенилметилендиизоцианат, или 4,4'-дифенилметандиизоцианат, 4,4'-диизоцианатодифенилметан, метиленбис(4-фенилизоцианат) (МДИ)



представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл. 313 К, растворим в большинстве органических растворителей. Его мировое производство составляет свыше 500 тыс. т/год.

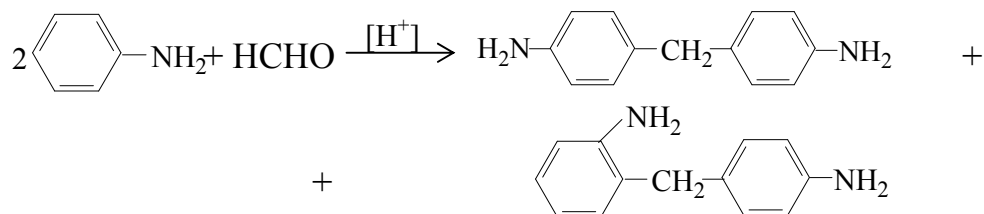
Из 98%-го МДИ получают эластичное полиуретановое волокно, из 90-95%-го – литьевые уретановые эластомеры, волокна, полужесткие пенополиуретаны.

Производство МДИ и МДИ-полимера осуществлено фирмами "АРКО", "БАСФ", "Байер", "АйСиАй", "Мицуи", "Монтэдисон", "Такеда" и "Ниппон Полиуретан".

В основе метода лежит конденсация анилина и формальдегида.

Конденсация анилина и формальдегида

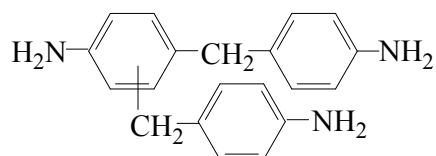
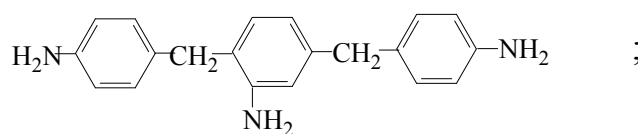
Реакция конденсации анилина и формальдегида с образованием диаминодифенилметана и его изомера протекает по уравнению



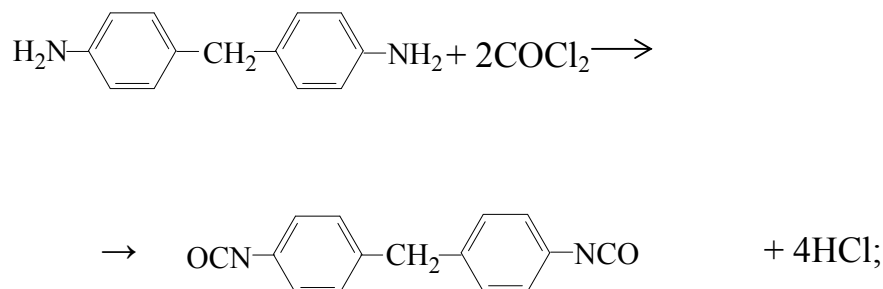
Реакция катализируется кислотами. Селективность образования 2,4'-диаминодифенилметана возрастает с повышением температуры и увеличением избытка анилина. При недостатке анилина катализируется реакция образования полиаминов общей формулы

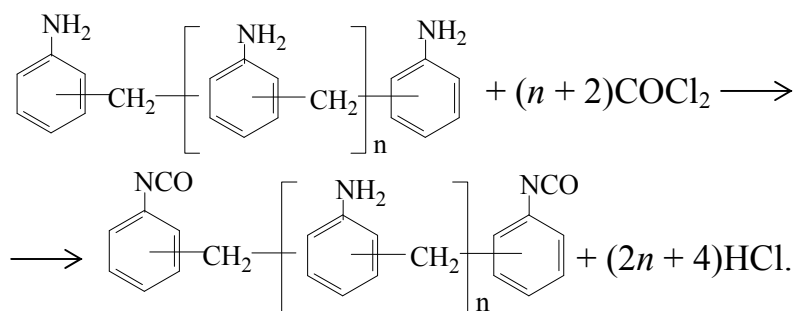


Эти триамины, тетраамины и т.д. представляют собой смесь 4,4'-, 2,4'- и 2,2'-изомеров:



Фосгенирование 4,4'-дифенилметандиамина приводит к образованию МДИ, а при использовании полиамина образуется полимерный метилendiизоцианат:



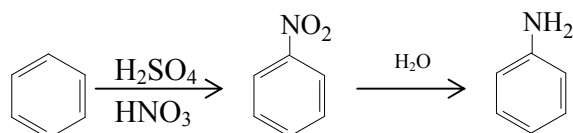


Регулированием соотношения анилин:формальдегид можно получать только целевой диамин, однако более эффективным является совмещение производства 4,4'-дифенилметандиамина с производством полиаминов, предшественников полимерного 4,4'-МДИ.

Синтез анилина

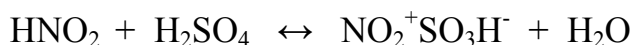
Анилин (аминобензол, фениламин) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – бесцветная жидкость с характерным запахом; т. затв. – 278,96 К, т. кип. – 457,4 К. Анилин впервые был получен в 1826 г. О. Унфердорбеном при перегонке индиго с известью. Мировое его производство превышает 1 млн. т/год.

От 60 до 70% производимого в США и Западной Европе анилина используется для получения МДИ. Наиболее широко в промышленности применяют процесс, заключающийся в гидрировании нитробензола, получающегося нитрованием бензола:



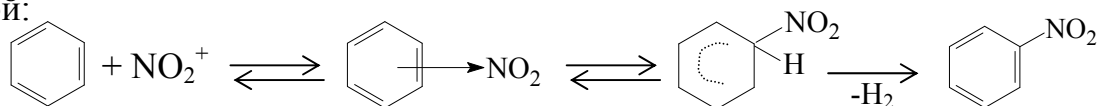
Получение нитробензола. Нитрование бензола – введение нитрогруппы NO_2 – может проходить по электрофильному, нуклеофильному и радикальному механизмам. Активными частицами при этом являются соответственно катион нитрония NO_2^+ , нитрит-ион NO_2^- и радикал NO_2^\bullet .

В промышленности для получения нитробензола обычно используют электрофильное нитрование. Из электрофильных нитрующих агентов применяется чаще всего HNO_3 . Для увеличения нитрующей активности HNO_3 используют ее смеси с H_2SO_4 или олеумом, которые генерируют NO_2^+ , связывая воду:



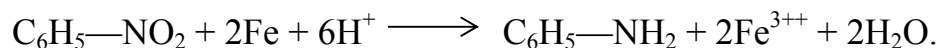
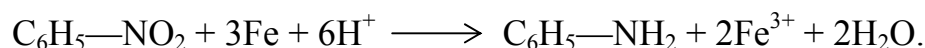
Сильным нитрующим действием обладает смесь HNO_3 с $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ вследствие образования ацетилнитрата и N_2O_5 . Последний при содержании в смеси более 90% HNO_3 полностью диссоциирует на NO_2^+ и NO_3^- .

Механизм нитрования бензола может быть проиллюстрирован следующей схемой:



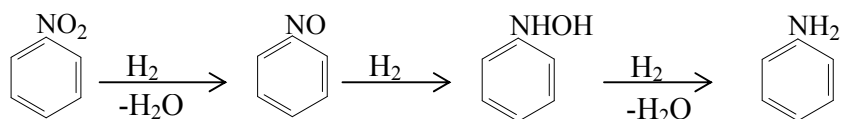
В промышленности нитрование бензола проводят при 333 К с использованием смеси 95%-й (мас.) серной и 65%-й (мас.) азотной кислот. В качестве нитрующего агента можно применять также алкилнитраты, полинитроалканы (например, тетранитрометан), галогеннитрилы, соли нитрония (например, $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$).

Гидрирование нитробензола. Впервые восстановление нитробензола в анилин в присутствии металлических железных опилок и соляной кислоты было проведено Н.Н. Зининым:



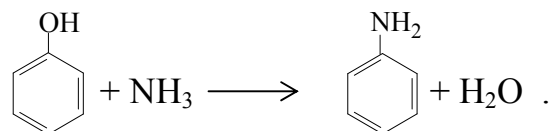
В настоящее время каталитическое восстановление нитробензола проводят водородом в паровой фазе при соотношении водород:нитробензол, равном 9 : 1 (моли). В качестве катализатора используют медь на силикагеле. Процесс осуществляют при давлении 0,2-2,5 МПа и температуре 553 К. Смесь предварительно нагретого нитробензола и водорода подается в нижнюю часть реактора гидрирования, выделяющееся тепло отводится водой, циркулирующей в трубках, помещенных в реакционную зону. Мольная селективность по анилину составляет 99,6%, а степень конверсии нитробензола - 99,7%.

Реакция протекает через стадии образования нитрозосоединений и гидроксиламинов:



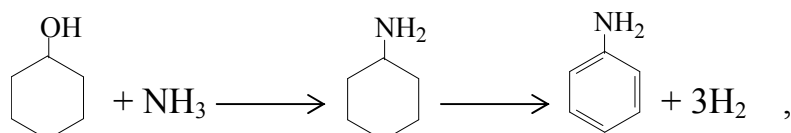
Процесс можно проводить и в жидкой фазе, но в этом случае его экономическая эффективность существенно ниже из-за затрат, связанных с выделением растворителя.

По методу, разработанному фирмой "Мицуи" в Японии и внедренному в США, проводят парофазный аммонолиз фенола на оксиде алюминия:



В 2000 г. по этой технологии, разработанной фирмой "Халкон", в мире работают две установки. Реакция протекает в паровой фазе при 673-693 К и 1,6 МПа при соотношении аммиак:фенол, равном 20:1, в присутствии в качестве катализатора алюмосиликата. Степень конверсии фенола составляет 95%, селективность по анилину – 98,3% (мол.).

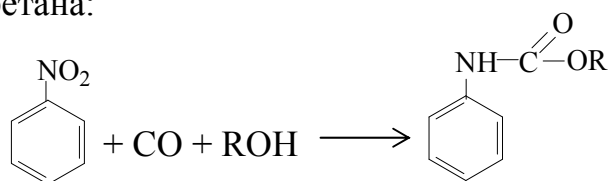
Другой процесс, разработанный фирмой "Халкон" и заключающийся в аммонолизе циклогексанола и дегидрировании образовавшегося циклогексиламина,



не нашел пока промышленного применения.

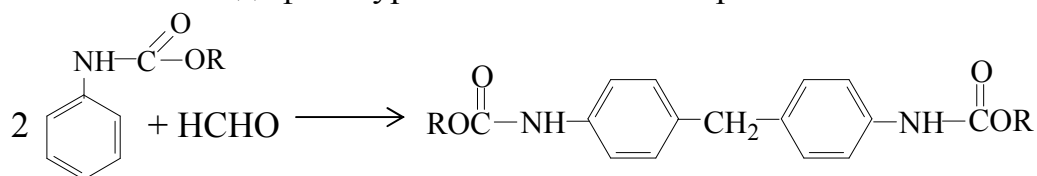
Прямое карбометоксилирование нитробензола. Фирма АРКО разработала метод синтеза МДИ, в котором не используются анилин и фосген.

Процесс заключается в карбометоксилировании на первой стадии нитробензола оксидом углерода в присутствии спирта с образованием N-фенилметилуретана:

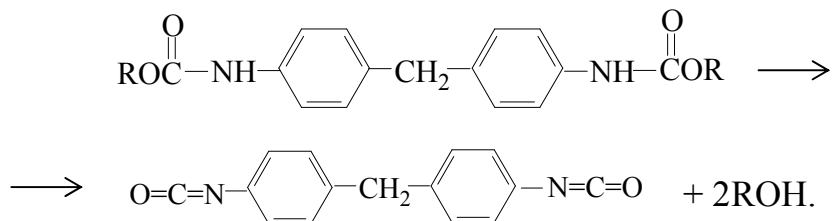


где R = CH₃ или C₂H₅.

На второй стадии происходит конденсация уретана с формальдегидом с образованием метилендифенилуретана и его олигомеров:



Термический распад этого продукта при 523-553 К приводит к образованию МДИ и его полимеров, а также спирта, который может быть рециркулирован:



Реакция карбонилирования катализируется металлическим селеном и ацетатом лития при 423 К и 6,0 МПа при продолжительности реакции 1,5 час. Селективность по уретану составляет 98%. Основными побочными продуктами реакции являются анилин и дифенилкарбамид, которые после отделения рециркулируют.

Конденсацию проводят при стехиометрическом избытке формальдегида (10-15%) при 373 К в присутствии в качестве катализатора HCl или BF₃. Выход диуретана составляет 97% (мол.).

Пиролиз диуретана осуществляют путем пропускания раствора диуретана в высококипящем растворителе через каскад реакторов при 493 К в атмосфере азота. Мольная селективность по полиизоцианату ~ 90%.

13.2.5. Получение других диизоцианатов

Гексаметилендиизоцианат (1,6-гександиизоцианат, ГМДИ)



- бесцветная маслянистая жидкость с резким запахом, т. пл. 206 К, т. кип. 528-531 К – был впервые получен Ф. Шмидтом в 1922 г. по реакции Курциуса из диазида пробковой кислоты.

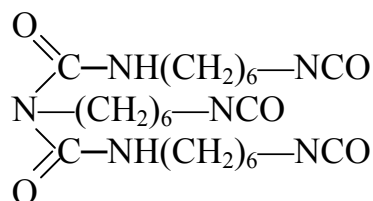
Гексаметилендиизоцианат используют для получения уретановых эластомеров и уретановых лаков. На его основе можно получать также полимочевины, полиимиды и другие полимеры.

ГМДИ является продуктом фосгенирования 1,6-гексаметилендиамина. В промышленности раствор 1,6-гексаметилендиамина в *o*-дихлорбензоле насыщают сухим CO₂ при 313-343 К. В результате реакции образуется N-(6-аминогексил)карбаминовая кислота, которая существует в виде биполярного иона. Полученный полупродукт фосгенируют сначала на холоду, затем при 343-423 К:



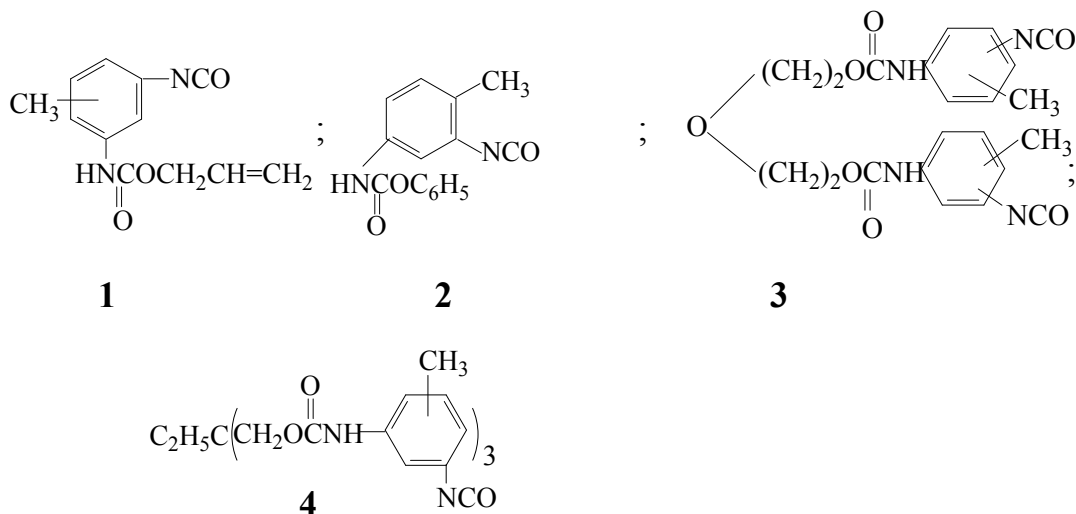
Гексаметилендиамин в промышленности получают гидрированием адипонитрила на никелевых или кобальтовых катализаторах при 353-473 К и давлении до 60 МПа.

Биуретполиизоцианат имеет формулу



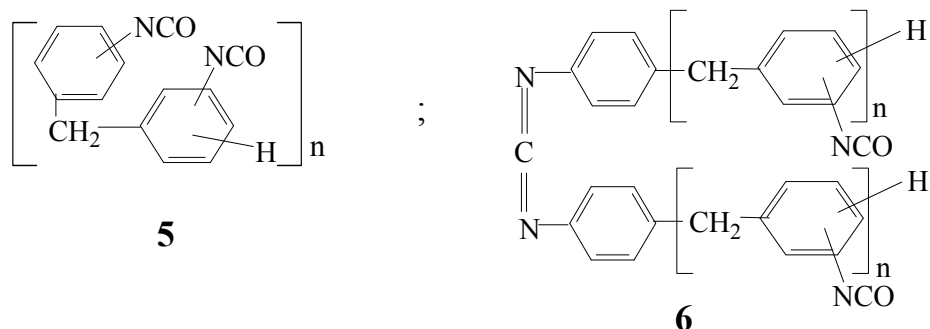
Его получают нагреванием гексаметилендиизоцианата с водой с последующей вакуумной отгонкой непрореагировавшего исходного вещества.

Моноаллилтоуиленуретан (1) получают нагреванием ТДИ с аллиловым спиртом, **монофенилуретан (2)** - нагреванием 2,4-ТДИ с фенолом, **диэтиленгликольуретан (3)** - нагреванием смеси ТДИ с диэтиленгликолем, **триизоцианат (4)** - нагреванием раствора ТДИ и триметилгидроксипропана в метилэтилкетоне или этилацетате.

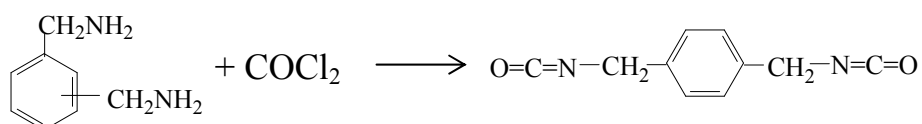


"Полиизоцианат" - смесь продуктов общей формулы (5) с небольшим количеством 2,4'- и 4,4'-изомеров МДИ - синтезируют фосгенированием продукта конденсации анилина с формальдегидом в потоке под давлением.

Термообработанный МДИ, представляющий собой смесь продуктов общей формулы **6** получают пропусканием расплавленного МДИ через слой катализатора.

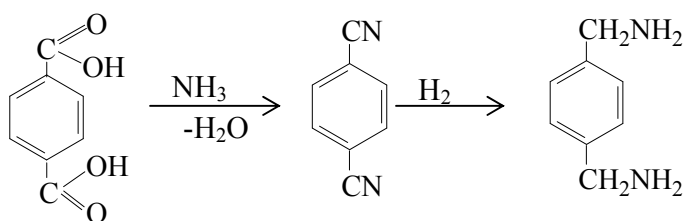


Ксилилендиизоцианат используют в производстве нежелтеющих полиуретанов. Его получают фосгенированием ксилилендиамин:

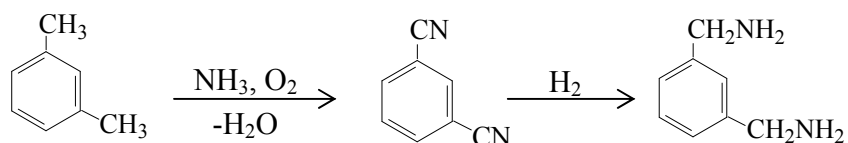


Ксилилендиамины (*m*- и *p*-) в промышленности синтезируют двумя способами:

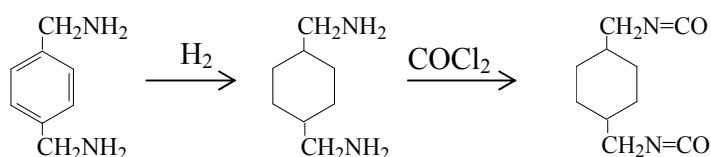
-аммонолизом тере- или изофталевой кислоты аммиаком с последующим гидрированием образующихся динитрилов до ксилилендиамина



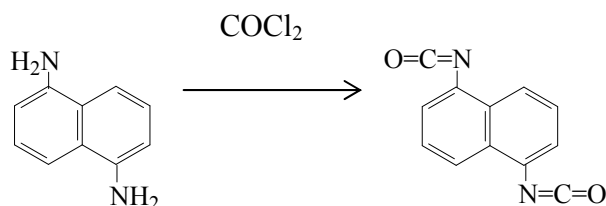
- окислительным аммонолизом *m*-ксилола или смеси *m*- и *p*-ксилолов с образованием динитрилов с последующим их гидрированием до ксилилендиамина



Гидрированный ксилилендиизоцианат. При получении гидрированного ксилилендиизоцианата сначала гидрируют бензольный цикл в диамине, а затем проводят фосгенирование:



Нафталиндиизоцианат синтезируют фосгенированием соответствующего диамина:

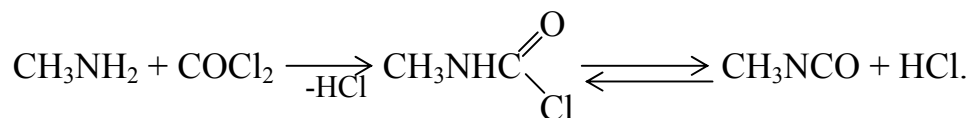


13.2.6. Получение изоцианатов с использованием кремнийорганических соединений

Значительный интерес представляет бесфосгенный метод получения изоцианатов, поскольку промышленный способ их синтеза фосгенированием диаминов требует решения сложного комплекса технологических и экологических проблем. "Кремнийорганический" метод в синтезе изоцианатов широко применяется в лабораторной практике и постепенно начинает приобретать промышленное значение.

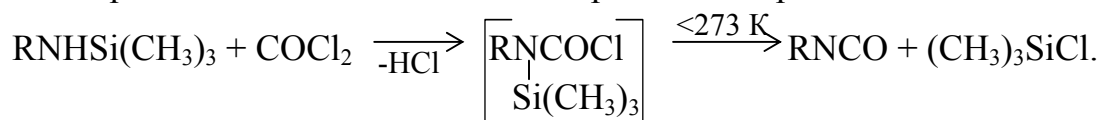
Фосгенирование N-силиламинов

При получении изоцианатов фосгенированием аминов в качестве промежуточного продукта реакции образуется карбаминоилхлорид. Так, при фосгенировании метиламина образуется метилкарбаминоилхлорид, который разлагается на метилизоцианат и хлорид водорода при температуре ~ 373 К:



Последняя реакция обратима, поэтому для выделения метилизоцианата дегидрохлорирование метилкарбаминоилхлорида проводят в присутствии акцепторов HCl.

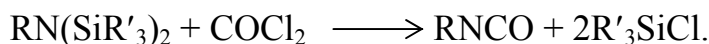
Замена в первичных алкиламинах одной N—H связи связью Si—N, легко осуществляемая доступными реагентами, позволяет избежать трудностей по выделению изоцианатов, так как промежуточным продуктом реакции является термически неустойчивый N-силил-карбаминоилхлорид, необратимо распадающийся уже в процессе реакции на алкилизоцианат и триметилхлорсилан:



Высокие выходы изоцианатов уже при низких температурах фосгенирования (213-273 K) объясняются тем, что N-силилкарбаминоилхлориды, содержащие σ - σ -сопряженную систему связей Si—N—C—Cl, легко подвергаются внутримолекулярному β -элиминированию, а образующиеся при этом изоцианат и триметилхлорсилан между собой не взаимодействуют.

Фосгенирование первичных N-силиламинов протекает преимущественно по связи N—H, а не по связи Si—N.

Способ получения органических изоцианатов фосгенированием силиламинов был распространен и на N, N-дисиламины:

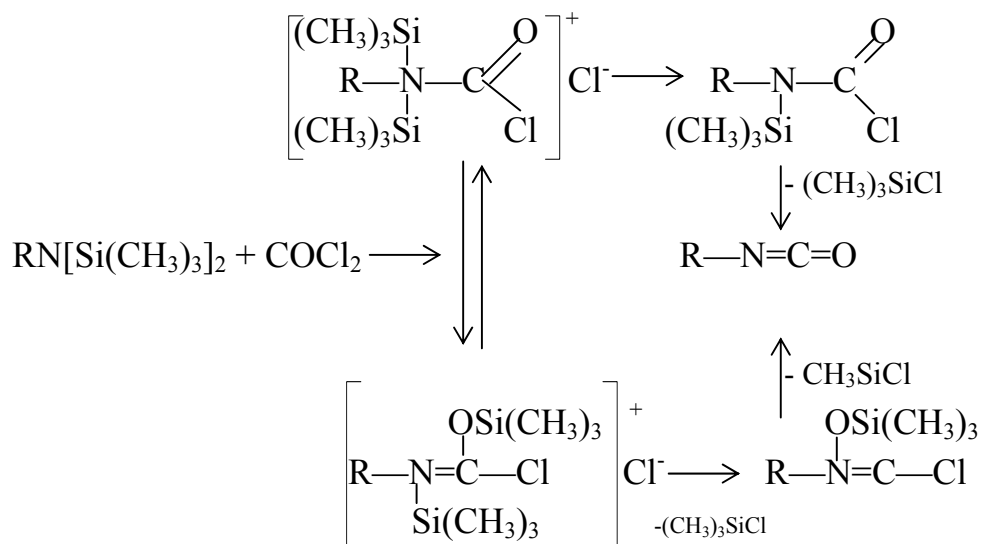


Реакция, как и в случае моносилиламинов, протекает в мягких условиях, а выходы изоцианатов приближаются к количественным.

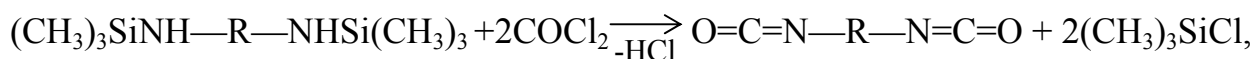
Важно, что при фосгенировании силиламинов почти полностью регенерируется соответствующий хлорсилан, израсходованный на силильную защиту исходного амина.

Механизм фосгенирования N,N-дисиламинов включает подобно реакции фосгена с третичными органическими аминами образование комплекса со струк-

турой амидосоли и двумя одинаково поляризованными связями Si–N, который может существовать и в таутомерной O-форме:



Фосгенированием N,N-дисилированных диаминов были получены диизоцианаты алифатического и ароматического ряда:



где R – двухвалентный углеводородный радикал.

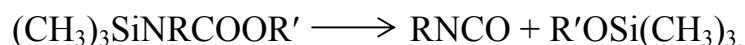
Единственным недостатком при использовании N,N-дисиламинов для синтеза изоцианатов является трудность замещения атомов водорода при азоте на триметилсилильные (ТМС) группы обычными методами силилирования. Однако для заместителей меньшего объема, например H_3Si , $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$, это не представляет затруднений.

Таким образом, метод синтеза изоцианатов фосгенированием силилзамещенных аминов имеет существенные преимущества по сравнению с использованием в этой реакции свободных аминов: резко понижается температура процесса, что позволяет вместо пяти-семикратного избытка фосгена, необходимого при высокотемпературном фосгенировании, применять его эквимольные количества, т.е. проводить фосгенирование без избытка фосгена.

Однако, хотя преимущества этого метода очевидны, они не устраняют главного недостатка – использование токсичного фосгена. Дальнейшее развитие метода позволило перейти к бесфосгенным способам синтеза изоцианатов.

Термолиз N-силилуретанов

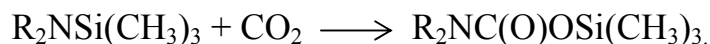
Одним из первых бесфосгенных методов синтеза изоцианатов с использованием кремнийорганических соединений был способ, основанный на термолизе N-триметилсилилалкилуретанов при температуре ниже 423 К с получением изоцианатов и алкоксисиланов:



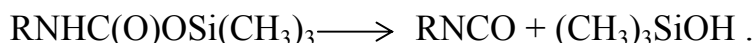
Вследствие низкой температуры распада и его необратимого характера "кремнийорганический" метод пригоден для получения практически любых изоцианатов с выходами, близкими к количественным.

Термолиз O-силилуретанов

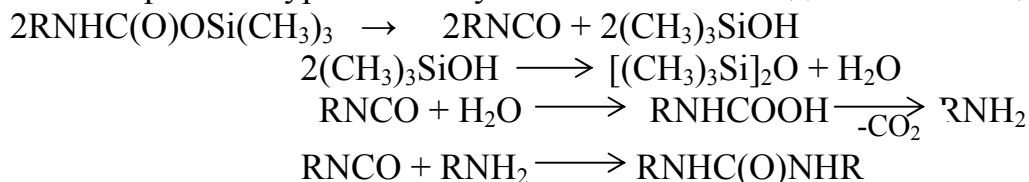
N-триметилдиалкиламины легко взаимодействуют с CO_2 по связи Si—N, образуя TMC-эфиры диалкилкарбаминовых кислот – O-силилуретаны:



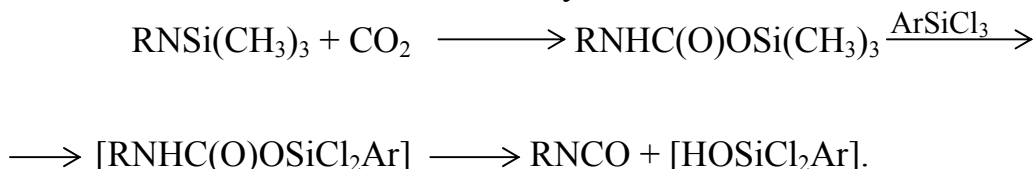
O-Силилуретаны являются термически устойчивыми: температура разложения выше 523 К. Первичные алкиламины аналогичным образом реагируют с CO_2 , образуя O-TMC-уретаны с практически количественным выходом. Они значительно менее термически устойчивы, чем TMC-эфиры диалкилкарбаминовых кислот, и при нагревании до 373-403 К необратимо распадаются до изоцианата и триметилсиланола:



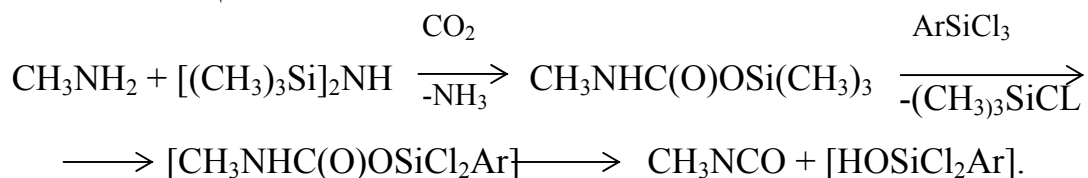
Однако вследствие дегидратации $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ большая часть изоцианата гидролизуется выделяющейся водой и поэтому в результате реакции β -элиминирования уретана получают гексаметилдисилоксан и диалкилкарбамид:



Однако, если термолиз О-ТМС-уретанов проводить в присутствии полихлорсиланов, например ArSiCl_3 , то органический изоцианат может быть выделен с высоким выходом. Роль полихлорсиланов заключается в образовании О-хлорсилилуретана в результате реакции пересилилирования. Хлорсилилуретаны более термически нестабильны, чем О-ТМС-производные: их распад происходит уже в процессе реакции пересилилирования при температуре ниже 253 К. Образование изоцианатов можно описать следующей схемой:



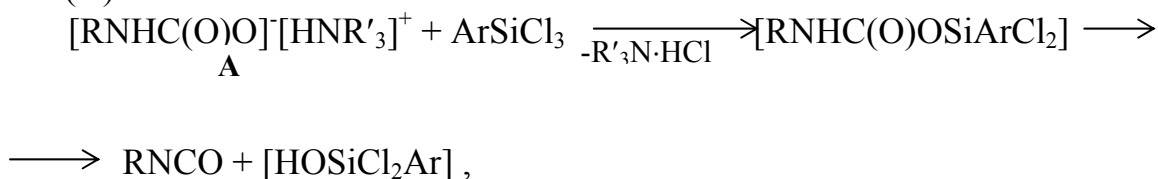
Разработан и реализован в промышленности бесфосгеновый способ производства метилизоцианата:



Рассмотренные варианты синтеза изоцианатов на основе О-силил-уретанов включают последовательную цепь химических превращений:



Процесс можно упростить, осуществляя прямой синтез О-хлорсилилуретанов, минуя стадию получения О-ТМС-уретанов. Это достигается проведением реакции хлорсиланов с аммониевыми солями N-алкилкарбаминовых кислот (**A**):



где $\text{R}' = \text{H, Alk}$.

Соли **A** легко образуются из соответствующих аминов (или из их смеси с третичным амином) и CO_2 .

13.3. ПОЛИОЛЫ И ПРОСТЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

Как уже отмечалось, полиуретаны получают сополимеризацией диизоцианатов и гликолей (этиленгликоль, пропиленгликоль, бутандиол-1,4). В качестве спиртовых компонентов используют также низкомолекулярные полиэферы, получаемые конденсацией адипиновой, себациновой и других дикарбоновых кислот с некоторым избытком гликолей.

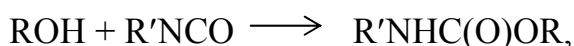
Простейшим представителем ряда гликолей является метиленгликоль. А.М. Бутлеров в 1859 г., обрабатывая метилениодид ацетатом серебра и омыля образующийся метиленацетат, вместо ожидаемого метиленгликоля, получил формальдегид. Впоследствии было показано, что в разбавленных водных растворах формальдегид находится преимущественно в виде моногидрата (метиленгликоль) в равновесии с другими олигомерными гидратами и со следами негидратированного формальдегида. Метиленгликоль и другие неустойчивые гем-диолы обычно не относят к классу гликолей.

При получении полимеров представляют интерес лишь такие реакции гликолей, в которых каждая из их гидроксильных групп ведет себя независимо и реагирует с функциональной группой другой молекулы. Гидроксильные группы вступают в самые различные реакции, но лишь четыре из этих реакций находят применение в поликонденсации:

- этерификация



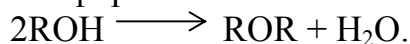
- образование уретана



- образование ацеталя



- образование простого эфира

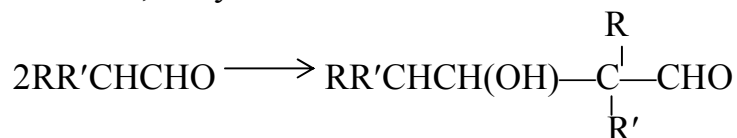


Реакция с участием изоцианата представляет собой конденсационный процесс, не сопровождающийся выделением реакционной воды. Остальные реакции протекают с выделением воды или другого низкомолекулярного продукта. Реакцию с изоцианатом следует классифицировать, скорее, как присоединение, чем как конденсацию.

Полиэферы, используемые в производстве полиуретанов, подразделяют на два основных класса: полиэферы простые и полиэферы сложные.

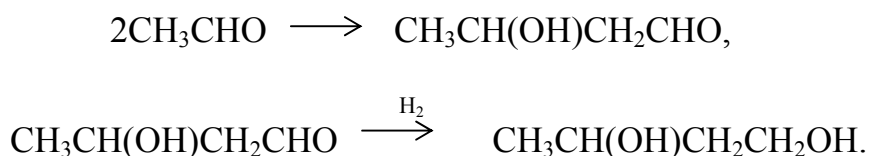
13.3.1. Получение β -диолов

Синтез трех основных β -диолов: бутандиола-1,3, неопентилгликоля и 2,2,4-триметилпентандиола-1,3 осуществляют в основном методом альдольной конденсации:

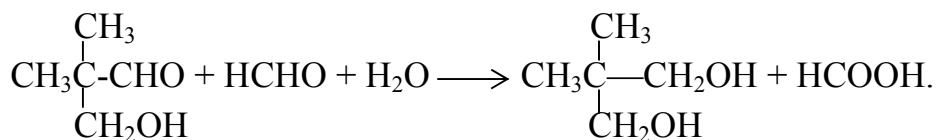
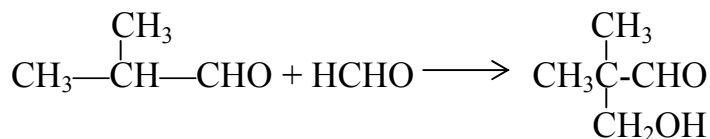


Альдольная конденсация катализируется кислотами или основаниями.

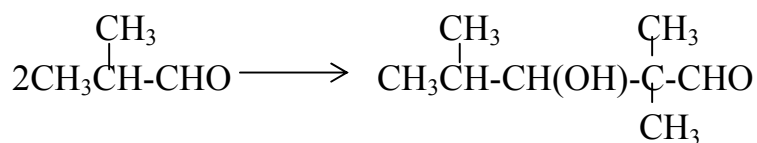
Бутандиол-1,3 получают по схеме:

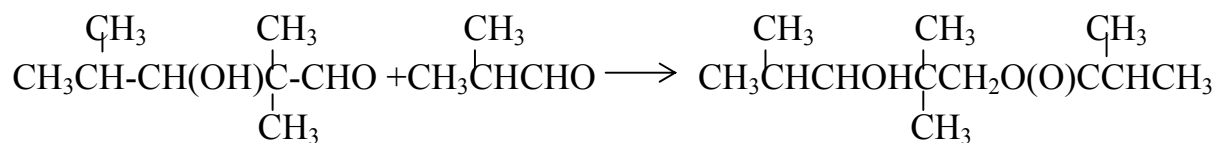


Неопентилгликоль был впервые синтезирован в 1894 г. альдольной конденсацией изомасляного альдегида и формальдегида с последующей перекрестной реакцией Канниццаро (этот метод и в настоящее время не утратил практического значения):



2,2,4-Триметилпентандиол-1,3 был описан еще в 1896 г., однако промышленное производство его было начато только в середине XX в. Триметилпентандиол и его моноизомасляный эфир получали обработкой изомасляного альдегида щелочью:





Моноизобутират образуется в результате этерификации диола изомасляной кислотой - одного из продуктов реакции Канницаро или непосредственно в результате перегруппировки Тищенко-Кляйзена.

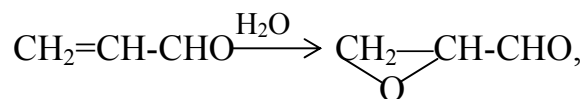
Свободный диол с высоким выходом лучше всего получать в две стадии: реакцией с образованием на первой стадии альдоля и последующим гидрированием его на никелевом катализаторе – на второй.

13.3.2 Получение глицерина

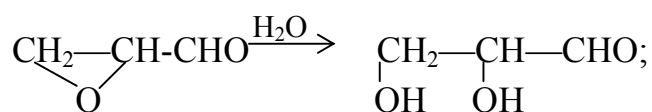
Глицерин (пропантриол-1,2,3; 1,2,3-тригидроксипропан)

$\text{ОНСН}_2\text{СН}(\text{ОН})\text{СН}_2\text{ОН}$ – бесцветная вязкая жидкость без запаха, сладкая на вкус с т. пл. 290,9 К, т. кип. 563 К, смешивается в любых соотношениях с водой, этанолом, ацетоном.

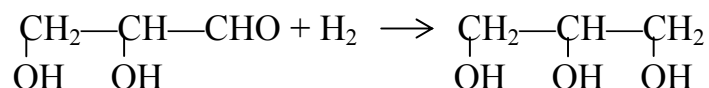
Глицерин получают окислением акролеина в глицеральдегид. Сначала при взаимодействии с пероксидом водорода образуется глицидальдегид:



после гидролиза которого получается глицериновый альдегид:



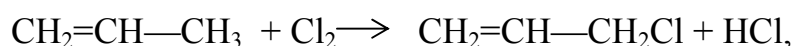
при последующем восстановлении этого альдегида образуется глицерин:



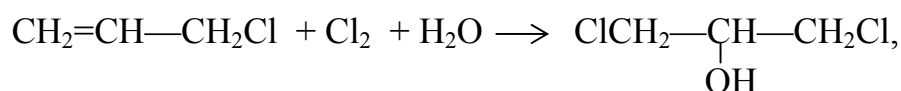
В промышленности глицерин получают омылением пищевых жиров, расщепляющихся на глицерин и жирные кислоты в присутствии катализаторов.

В последние годы промышленное значение приобрели синтетические способы получения глицерина, основным из которых является хлоргидринный. Этот способ включает четыре стадии:

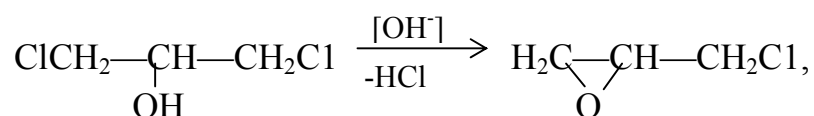
- высокотемпературное хлорирование пропилена до аллилхлорида



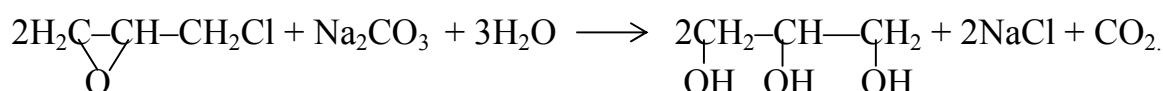
- взаимодействие аллилхлорида с хлорноватистой кислотой HOCl ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$) с получением водных растворов дихлоргидринов глицерина



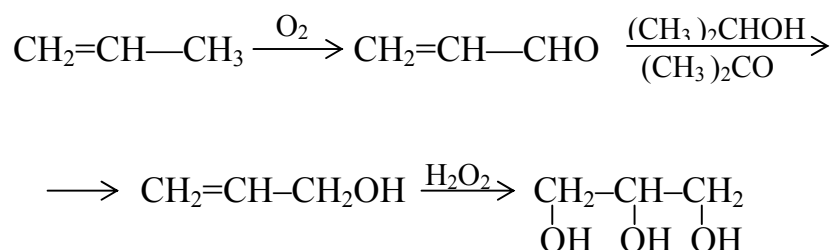
- дегидрохлорирование дихлоргидринов до эпихлоргидрина



- щелочной гидролиз эпихлоргидрина до глицерина

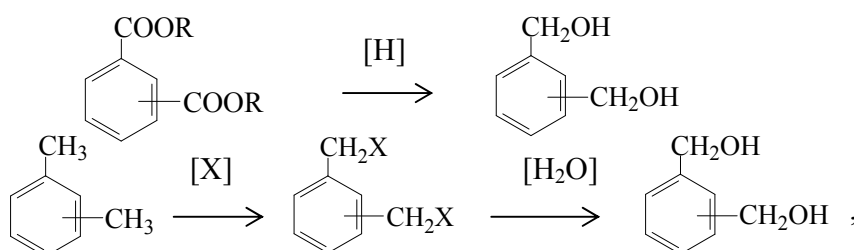


В промышленности ряда стран реализован бесхлорный процесс получения глицерина, основанный на окислении пропилена по насыщенному атому углерода:



13.3.3. Получение арилалифатические диолов

Наиболее важным классом арилалифатических диолов являются ксилиленгликоли, из которых особое значение как мономер имеет *n*-ксилилен- α - α -гликоль. Его производство налажено в промышленном масштабе. Ксилиленгликоли получают двумя основными способами: химическим или электролитическим восстановлением производных ароматических дикарбоновых кислот, а также галогенированием ксилолов в боковую цепь с последующим гидролизом:

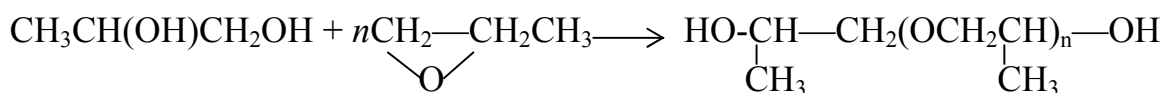


где X – Hal.

n-Ксилиленгликоль синтезируют с выходом 72% восстановлением диметилтерефталата боргидридом натрия в присутствии хлорида алюминия.

13.3.4. Получение мономеров для полиэфирполиолов

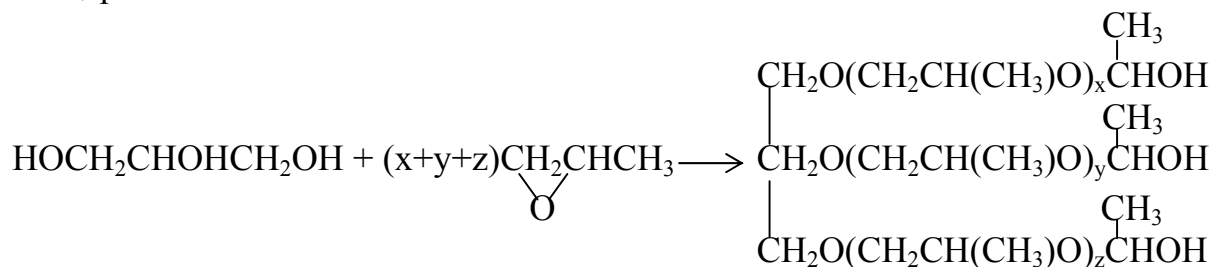
Полиэфирполиолы получают полиприсоединением эпоксида (этиленоксид или пропиленоксид) к соединениям, имеющим в своем составе подвижный атом водорода, - полиолам, аминам, кислотам, воде и др. Например, полипропиленгликоль синтезируют полиприсоединением пропиленоксида к пропиленгликолю:



Полиоламы с большим числом концевых гидроксильных групп получают путем полиприсоединения к пентаэритриту или сахарам – глюкозе, рафинозе и др.

Ароматические полиолы, можно синтезировать также переэтерификацией диметилтерефталата гликолями, и этерификацией адипиновой кислоты этиленгликолем и бутандиолом-1,4.

Из полиэфирполиолов наибольшее значение имеют продукты на основе глицерина:

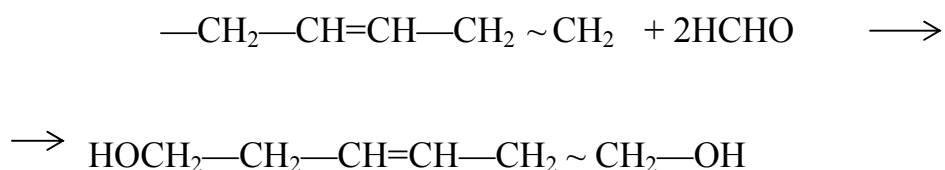


Процесс получения полиэфирполиола на основе глицерина может быть организован как непрерывный, однако, как правило, его осуществляют периодически в инертной атмосфере, чтобы избежать окисления. Присутствие кислорода приводит к получению окрашенного продукта, а при наличии следов влаги образуются нежелательные побочные продукты.

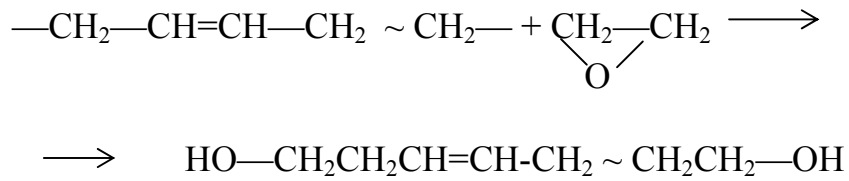
Глицерин и щелочь, которая используется как катализатор, вводят в реактор с мешалкой. Глицерин и катализатор предварительно подогреваются паром до 393-413 К. Затем в реактор вводят пропиленоксид со скоростью, обеспечивающей давление ~ 350 кПа.

Селективность процесса достигает ~ 92% в расчете на глицерин и 94% - на пропиленоксид. Очистку продукта проводят в отдельном реакторе с мешалкой в атмосфере азота в глубоком вакууме. Легкие компоненты удаляют при 373 К и вакууме ниже 1 кПа. В аппарат вводят активированный уголь для обесцвечивания продукта, кислые глины для нейтрализации щелочи и добавки, облегчающие фильтрование. Обработанный таким образом продукт хранится в емкости в атмосфере азота при 348 К.

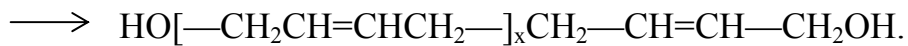
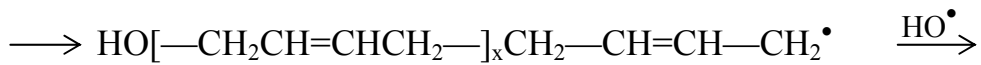
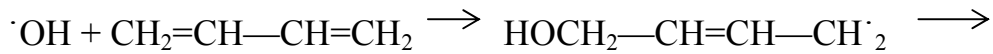
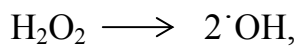
Из других полиолов используют также полибутадиенполиолы. Их получают анионной полимеризацией бутадиена и функционализацией активного конца молекулы полимера формальдегидом или этиленоксидом



или



и свободнорадикальной полимеризацией в присутствии пероксида водорода, который выступает и как инициатор реакции, и как реагент



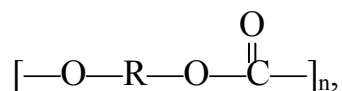
* * *

В этом неполном перечне мономеров для полиуретанов относительно мало продуктов, выпускаемых в существенных масштабах. Наиболее крупнотоннажными мономерами являются ТДИ и МДИ. Производство других изоцианатов составляет ~3%. Аналогичная ситуация имеет место и для полиолов: ~90% приходится на полиэфирполиолы, а полибутадиенполиолы составляют менее 1%.

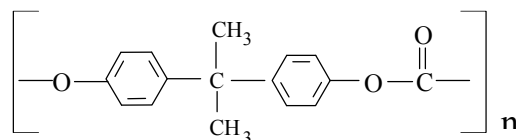
Глава 14

МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛИКАРБОНАТОВ

Поликарбонаты являются сложными полиэфирами угольной кислоты и дигидроксисоединений жирного или ароматического ряда общей формулы



где R- ароматический, жирноароматический или алифатический остаток. Наибольшее промышленное значение имеют ароматические поликарбонаты на основе бисфенола А [2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан] и смешанные поликарбонаты на основе бисфенола А и его замещенных – 3,3,5,5-тетрабром- или 3,3,5,5-тетраметилбисфенолов А:



Впервые поликарбонаты были получены А.Айнгорном в 1898 г. при взаимодействии фосгена с тремя изомерными дигидроксибензолами (пирокатехин, резорцин и гидрохинон) при низких температурах в присутствии пиридина. Позднее поликарбонаты получили также Бишоф и Хеденштрем, которые осуществили перэтерификацию дифенилкарбоната диоксибензолами при повышенных температурах. Однако полученные продукты были неплавкими и нерастворимыми, что не позволило использовать их для технических целей.

Поликарбонаты на основе бисфенола А, пригодные для промышленного применения, впервые были получены при фосгенировании в среде пиридина. Начиная с 1958 г., поликарбонат на основе бисфенола А начали производить в промышленном масштабе в ФРГ, а затем и в США. В Советском Союзе методом фосгенирования бисфенола А был получен поликарбонат "дифлон". В настоящее время поликарбонаты выпускают под торговыми марками "макролон", "лексан", "макрафол", "юпилон", "пенлайт", "синвет", "мерлон" и др.

Области применения поликарбонатов определяются комплексом ценных свойств этих термопластичных материалов: их используют там, где от материала требуются высокие прочностные показатели, термостойкость, малая текучесть, стабильность размеров изделий, пониженная горючесть, незначительное водопоглощение, физиологическая инертность и стойкость к действию различных химических реагентов.

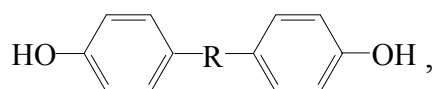
Поликарбонаты на основе бисфенола А нашли широкое применение в электротехнике и электронике благодаря не только превосходным диэлектрическим и механическим свойствам, но и их неизменности этих свойств в интервале температур от 173 до 403 К. Вследствие высокой температуры размягчения из поликарбонатов можно изготавливать различные детали с металлическими запрессовками, проводящими электрический ток, тогда как такие распространенные диэлектрики, как полистирол или полиэтилен из-за низких рабочих температур для этих целей не используют.

Как конструкционный материал поликарбонаты применяют для изготовления различной арматуры, штепсельных вилок, корпусов клемм и элементов вычислительных машин. Армированные поликарбонаты характеризуются повышенной теплостойкостью, огнестойкостью, пониженной усадкой при формировании и небольшим линейным расширением. Поэтому их используют для изготовления различных прецизионных элементов аппаратуры, работающих при температурах до 373 К.

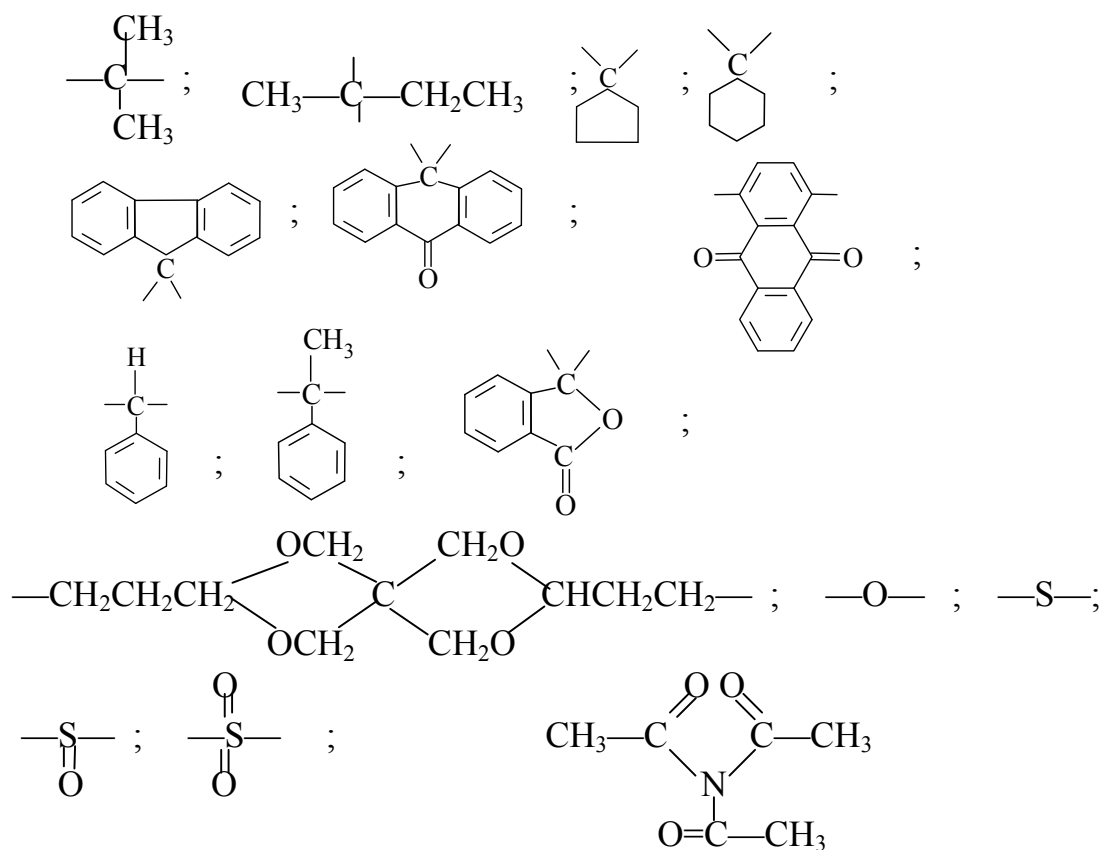
В 1990-х годах начал стремительно развиваться рынок лазерных компакт-дисков. В 2000 г. свыше 80% всех компакт-дисков в мире изготавливались на основе поликарбонатов.

В автомобильной промышленности поликарбонаты применяют для изготовления деталей, подверженных сильным ударам или действию повышенных температур, в частности пуленепробиваемых стекол, фар, корпусов тахометров. Поликарбонаты используют также для изготовления триплекса - органического стекла повышенной прочности, ударопрочность которого в 250 раз превышает ударопрочность обычного безопасного стекла той же толщины. Из поликарбонатов изготавливают детали холодильников, пылесосов, кофемолок, абажуры для ламп и колпаки уличных фонарей.

Из большого числа синтезированных поликарбонатов наибольшее практическое применение получили термопластичные ароматические поликарбонаты на основе бисфенолов общей формулы

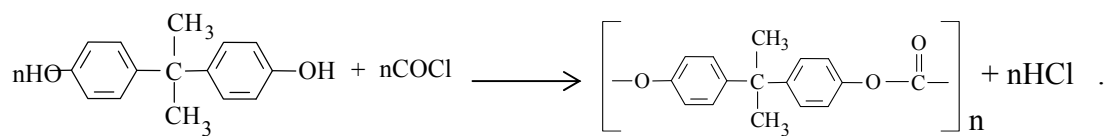


где R =: $-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; $-\underset{|}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$; $-\underset{|}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$;



Ароматические циклы могут содержать в качестве заместителей алкильные, арильные группы и атомы галогенов. В промышленности используют главным образом поликарбонаты на основе бисфенола А. Это объясняется прежде всего тем, что исходный бисфенол А необходимой степени чистоты получается из дешевого и доступного сырья – фенола и ацетона. Возможность применения других ароматических поликарбонатов ограничивается высокой стоимостью исходных диоксисоединений, хотя по ряду свойств некоторые поликарбонаты превосходят полимеры, синтезированные на основе бисфенола А.

Основными промышленными методами получения ароматических поликарбонатов являются фосгенирование ароматических дигидроксисоединений и перэтерификация диалкил- или диарилкарбонатов ароматическими диоксисоединениями. Реакция фосгенирования описывается схемой:

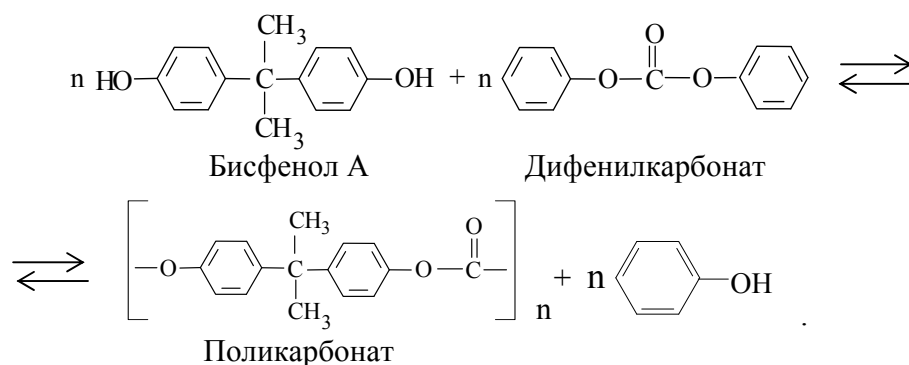


Бисфенол А

Поликарбонат

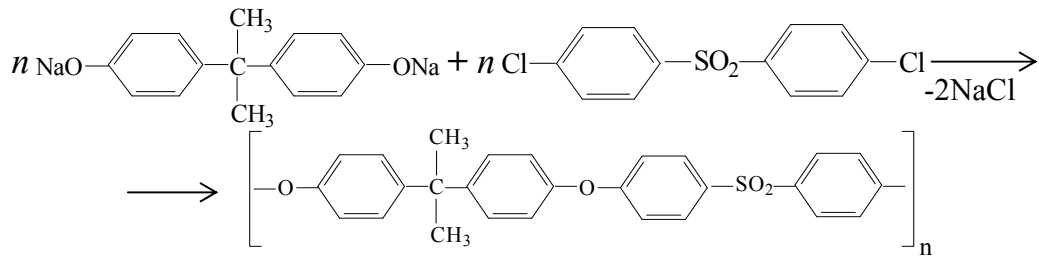
Наряду с фосгеном при проведении поликонденсации на границе раздела фаз могут быть применены бисхлоругольные эфиры ароматических дигидроксисоединений, трихлорметилловый эфир хлоругольной кислоты (дифосген), бис-трихлорметилкарбонат и др.

Реакция получения поликарбонатов переэтерификацией диарилкарбонатов бисфенолами протекает по следующей схеме:

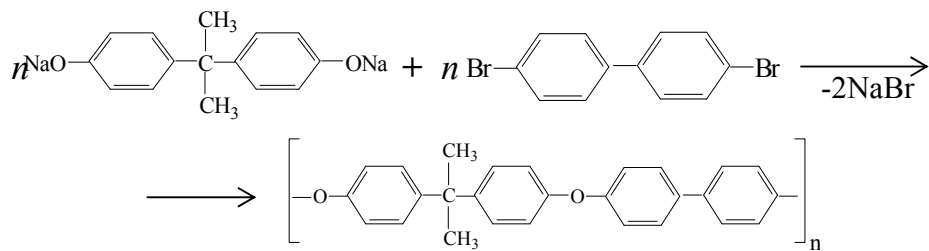


В промышленности используют оба метода синтеза поликарбонатов. Однако наибольшее распространение получил метод фосгенирования.

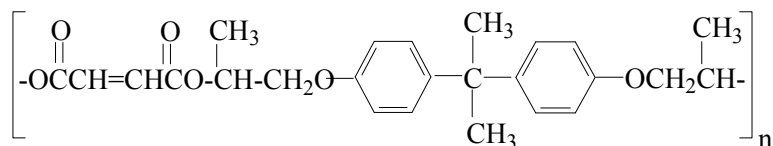
В промышленности на основе бисфенолов выпускают также ароматические полиэфиры:



ИЛИ



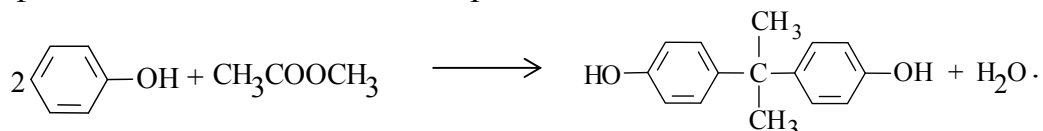
Бисфенол А находит применение также в синтезе ненасыщенных полиэфи-
ров. В промышленности выпускают полимер на основе продукта взаимодействия
бисфенола А с пропиленоксидом и фумаровой кислотой:



14.1.1. Получение бисфенола А

Конденсация фенола с ацетоном

Впервые бисфенол А [2,2-бис-(4-гидроксифенил)пропан; ди(4-гидроксифенил)диметилметан; диан] был получен Дианиным в 1891 г. конденсацией фенола с ацетоном в кислой среде:



Бисфенол А

Взаимодействие фенола с ацетоном осуществляют в присутствии катализатора и промотора. После окончания реакции непрореагировавшие компоненты и катализатор удаляют. Выход продукта и его качество зависят от применяемого катализатора, промотора и условий проведения процесса.

Катализаторы реакции. Конденсация фенола с ацетоном может проводиться в присутствии кислого или основного катализатора. Наибольшее распространение получила кислотная конденсация, так как использование в качестве катализатора сильного основания приводит к загрязнению бисфенола А побочными смолообразными продуктами, вследствие чего процесс необходимо вести при более высокой температуре (433 К), чем при применении кислотного катализатора.

В качестве кислотных катализаторов обычно используют хлорид водорода, концентрированную соляную или серную кислоту. Наиболее сильным катализатором является безводный хлорид водорода.

Каталитическое действие серной кислоты увеличивается с повышением ее концентрации. Однако при применении серной кислоты концентрацией выше 70% протекают нежелательные побочные реакции сульфирования исходного фенола и образующегося бисфенола А. При использовании этих катализаторов и соответст

вующих промоторов в промышленных процессах (313-348 К и мольное соотношение фенола и ацетона от 2 : 1 до 15 : 1 получают бисфенол А с выходом 90-96%.

В качестве катализаторов могут быть применены BF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 , SbCl_5 , TiCl_4 , SiCl_4 . В присутствии этих катализаторов бисфенол А получают с выходом 80-95%.

Эффективным катализатором получения бисфенола А является также фосген. Оптимальное соотношение фосген:фенол:ацетон равно 1 : 4 : 1. Увеличение количества катализатора приводит к значительному увеличению выхода побочных продуктов.

В качестве катализаторов можно использовать и катиониты КУ-1 и КУ-2. По каталитической активности катализаторы располагаются в следующий ряд:



Активность серной кислоты в три раза выше, чем КУ-1.

Промоторы реакции. Активность катализаторов, применяемых при получении бисфенола А, значительно возрастает в присутствии промоторов, которые сокращают продолжительность реакции и улучшают качество продукта. В основном в качестве промоторов используют соединения двухвалентной серы: сульфохлорид серы, тиосульфат натрия, сероводород, меркаптаны, тиофенолы, тиокислоты и др. Наиболее широко применяемый промотор – тиогликолевая кислота HSCH_2COOH - мгновенно вступает в реакцию с ацетоном с образованием пропиленбистиогликолевой кислоты $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$, оказывающей промотирующее действие.

Несмотря на высокую эффективность, многие из описанных промоторов имеют ряд недостатков. Например, сероводород и меркаптаны ядовиты и обладают неприятным запахом, тиокислоты имеют высокие температуры кипения и с трудом выделяются из реакционной массы.

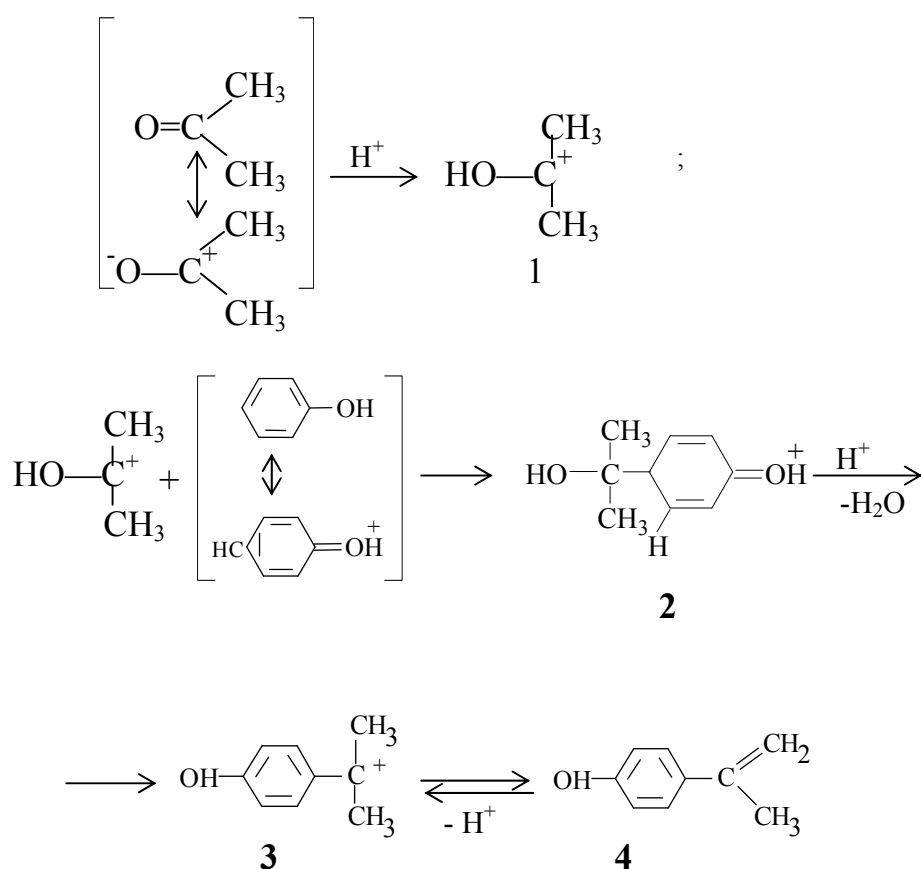
Параметры реакции. Одним из основных факторов, влияющих на качество бисфенола А, является температура реакции: выше 353 К образуется большое количество высокомолекулярных продуктов, загрязняющих бисфенол А. С понижением температуры скорость реакции уменьшается, но продукт получается более высокой полимеризационной чистоты. В зависимости от применяемого катализатора и соотношения реагентов оптимальными являются температуры 303-353 К.

Увеличение скорости реакции без ухудшения качества получаемого бисфенола А достигается проведением конденсации в условиях избытка фенола по сравнению со стехиометрическим. Для периодических процессов используют соотношение фенола к ацетону от 2:1 до (4-5):1. В непрерывных процессах для пре-

дотвращения загустевания реакционной массы мольный избыток фенола увеличивают до 10-15. С этой же целью в реакцию берут избыток серной кислоты (до 4-7 молей на 1 моль ацетона) или добавляют в реакционную массу инертные растворители, не смешивающиеся с водой (толуол, ксилолы и др.).

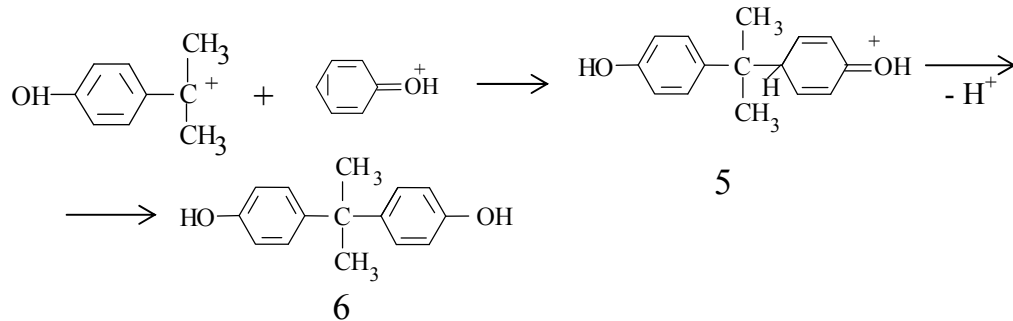
Механизм реакции. Один из наиболее вероятных механизмов образования бисфенола А можно представить следующим образом.

Вначале в результате взаимодействия карбкатиона ацетона (1) с фенолом в хиноидной форме образуется протонированный карбинол (2). В кислой среде он отщепляет воду и превращается в карбкатион *n*-изопропенилфенола (3), который в результате депротонирования может переходить в *n*-изопропенилфенол (4).

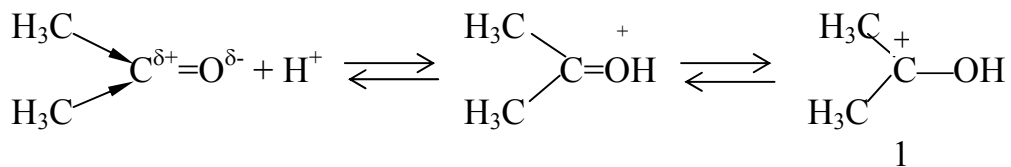


Карбкатион **3**, взаимодействуя со следующей молекулой фенола, превращается в промежуточный продукт (**5**), в результате депротонирования которого

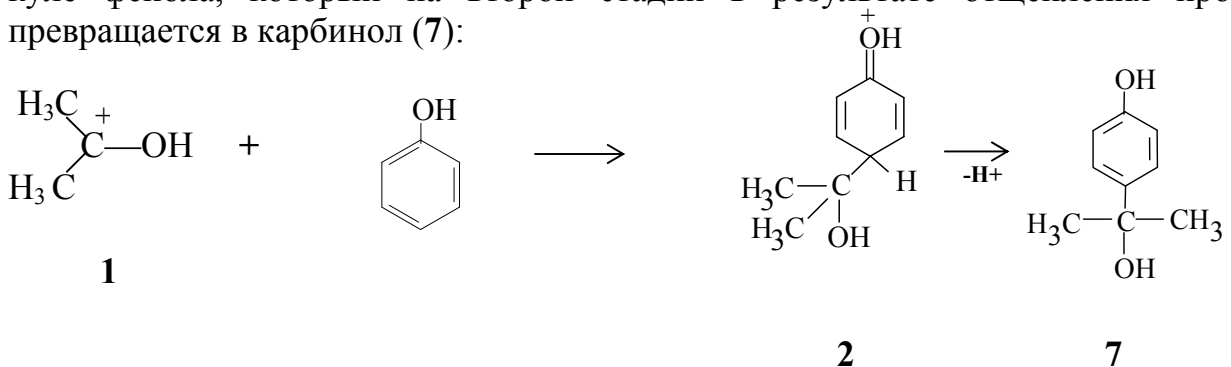
образуется конечный бисфенол А (6):



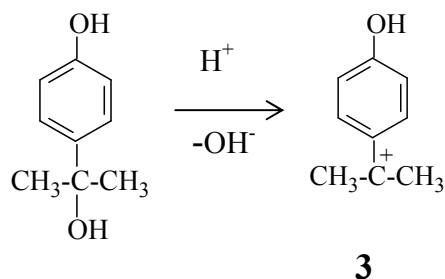
В соответствии с представлениями о механизме кислотного катализа роль кислоты заключается в активации ацетона:



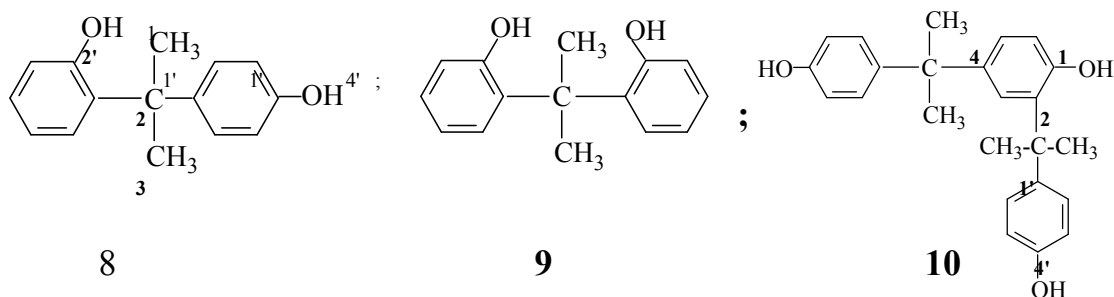
Карбокатион ацетона (1), более реакционноспособный по отношению к нуклеофильным агентам, чем сам ацетон, атакует молекулу фенола (в хиноидной форме) в местах наибольшей электронной плотности, т.е. в *орто*- и *пара*-положениях. В дальнейшем реакция протекает в две стадии. На первой стадии образуется промежуточный продукт присоединения карбокатиона ацетона (1) к молекуле фенола, который на второй стадии в результате отщепления протона превращается в карбинол (7):



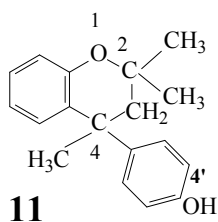
Это соединение, нестабильное в кислой среде, отщепляет гидроксильную группу с образованием карбкатиона *n*-изопропенилфенола (**3**):



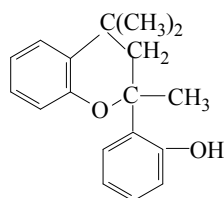
Приведенный механизм реакции получения бисфенола А конденсацией фенола с ацетоном позволяет объяснить появление побочных продуктов. **Побочные продукты.** Основным побочным продуктом реакции является 2,2-бис(4'-гидроксифенил)пропан (*орто,пара*-изомер, **8**), в меньших количествах образуется *орто,орто*-изомер (**9**), а также 2,4-бис(α,α -диметил-4'-гидроксифенил)фенол (трисфенол 1, **10**):



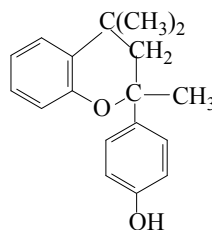
Кроме того в кислой среде из ацетона образуется оксид мезитила, который взаимодействуя с фенолом и ацетоном, может давать различные соединения, например, при конденсации с фенолом образуется 2,2,4-триметил-4-(4'-гидроксифенил)хроман (**XI**):



Среди побочных продуктов обнаружены также производные флавана:



2,4,4-Триметил-2'-гидроксифлаван



2,4,4-Триметил-4'-гидроксифлаван

Количество побочных продуктов, из которых основную долю составляет *para,ortho*-изомер, может достигать 40% и более, причем с повышением температуры конденсации увеличивается количество побочных продуктов.

При получении высокомолекулярных соединений на основе бисфенола А необходима организация тщательной очистки конечного продукта. Особенно высокие требования предъявляются к бисфенолу. Наличие таких примесей, как фенол с тремя гидроксильными группами может привести при синтезе поликарбонатов к образованию сетчатых структур. Примесь изопропенилфенола также может привести к образованию димеров и менее термостойких полимеров.

В промышленности при получении бисфенола А в качестве кислотного катализатора широко применяют соляную кислоту и хлорид водорода.

Газообразный хлорид водорода является более эффективным конденсирующим агентом, чем соляная кислота. Его использование позволяет уменьшить объем реакционной аппаратуры, количество применяемого промотора, а также повысить выход конечного продукта. Однако затруднения, связанные с необходимостью хранения и транспортировки газообразного HCl, в какой-то мере ограничивают его применение.

Важным фактором, влияющим на выход и качество бисфенола А, является соотношение количеств фенола и ацетона. С увеличением этого соотношения возрастает выход бисфенола А: при соотношении, равном 2,5, выход бисфенола А составляет 71% от теоретического, при соотношении, равном 3,0 – 82,7%, при соотношении, равном 3,7 – 86%. Кроме того, увеличение соотношения фенол : ацетон приводит к значительному уменьшению выхода побочных продуктов. При соотношении 2,5:1 содержание побочных продуктов в бисфеноле А составляет 15,3%, а при соотношении 4:1 содержание примесей снижается до 2,4%.

При непрерывном процессе конденсацию фенола и ацетона осуществляют при 323-343 К, давлении $\sim 1,0$ МПа, времени контакта 20 мин. В этих условиях выход бисфенола А достигает 90%.

Выделение бисфенола А из реакционной массы проводят различными способами. В способе, получившем наибольшее распространение, используют способность бисфенола А образовывать аддукт с фенолом, который выделяют из реакционной массы, кристаллизуют, разлагают и получают очищенный бисфенол А. Разложение аддукта осуществляют либо нагреванием его с последующей отгонкой фенола при 443 К и остаточном давлении 200 Па, либо экстракцией фенола из аддукта органическими растворителями, например керосином, лигроином, гексаном и др. В них хорошо растворяются фенол и побочные продукты, но плохо растворяется бисфенол А.

Оба способа разложения аддукта имеют свои достоинства и недостатки. Способ термического разложения прост и экономичен, но при высоких температурах бисфенол А частично разлагается, что влечет за собой необходимость дополнительной очистки. При использовании метода экстракции получают бисфенол А более высокой степени чистоты, но при этом, в связи с некоторой растворимостью бисфенола А в растворителе, часть конечного продукта теряется. Кроме того, появляется необходимость регенерации растворителя.

Принципиальная технологическая схема получения бисфенола А приведена на рис. 14.1.

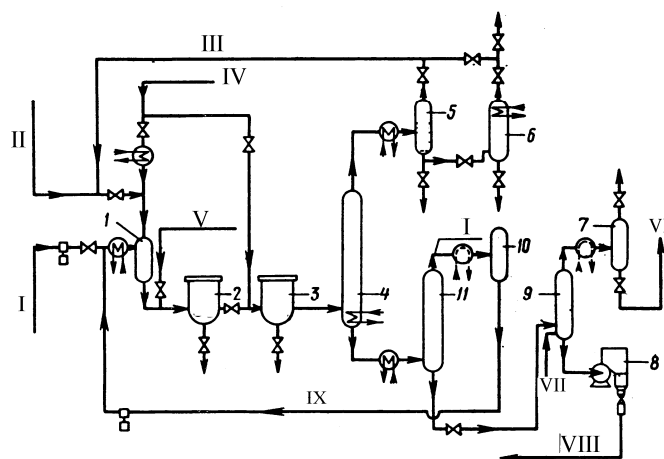


Рис. 14.1. Принципиальная технологическая схема получения бисфенола А

1 – смеситель; 2 – реактор первой ступени; 3 – реактор второй ступени; 4, 6, 9, 11 – ректификационные колонны; 5 – сепаратор; 7, 10 – сборники; 8 – гранулятор барабанного типа.

Потоки: I – фенол; II – метилмеркаптан; III – смесь хлорида водорода и метилмеркаптана; IV – ацетон; V – катализатор; VI – фенольная вода; VII – пар; VIII – бисфенол А; IX – рециркулирующий фенол

Смесь фенола, метилмеркаптана, ацетона и HCl подают через смеситель 1 в реактор первой ступени 2. Затем реакционная смесь поступает в реактор второй ступени 3, в который подают также часть свежего ацетона. В первом реакторе поддерживают температуру 323 К, во втором - 335 К. По окончании реакции (примерно через 30 мин) полученные продукты направляют в ректификационную колонну 4 для отгонки легкой фракции (HCl, метилмеркаптана, воды и части фенола).

Сконденсировавшуюся легкую фракцию собирают в сепараторе 5, из которого продукт, содержащий воду с примесью фенола и хлорида водорода, подают для разгонки в колонну 6, а газообразный хлорид водорода и метилмеркаптан возвращают в реактор.

Оставшуюся после отгонки легкой фракции смесь (бисфенол А, фенол и побочные продукты) после подогрева подают в ректификационную колонну 11 для отгонки основной массы фенола. Сконденсировавшийся фенол через сборник 10 возвращают в реактор. Следы фенола удаляют паром в колонне 9. Полученный бисфенол А гранулируют в грануляторе барабанного типа 8 и упаковывают. Выход бисфенола А по этому методу составляет 96%, т. пл. 426,8 К.

Конденсация фенола с ацетоном в присутствии ионообменных смол

Поскольку применение кислот в качестве катализаторов конденсации фенола с ацетоном имеет ряд недостатков, был разработан альтернативный метод конденсации с использованием в качестве катализатора ионообменных смол. Одним из главных достоинств ионообменных смол является легкость их отделения от реакционной смеси, возможность многократного и длительного применения ионитов в периодических и непрерывных процессах, а также более высокая селективность.

Обычно в качестве катализаторов используют сильнокислотные иониты. К ним относятся катиониты КУ-1, СБС и КУ-2, выпускаемые в России в промышленном масштабе. Наиболее эффективным катионитом для получения бисфенола А является КУ-2. Максимальный выход готового продукта достигается при мольном соотношении фенол:ацетон от (3,7 – 5):1 до 10:1. Для повышения скорости

реакции и снижения выхода побочных продуктов в исходную реакцию смесь вводят промотирующие добавки – тиогликолевую кислоту, этилмеркаптан, тиогликоли и другие серосодержащие соединения.

Фирма "Юнион Карбайд" разработала непрерывный процесс получения бисфенола А на катионообменных смолах. Процесс осуществляют при 343-348 К, продолжительность пребывания реакционной смеси в зоне реакции составляет 1 ч.

В Советском Союзе был разработан способ производства бисфенола А с использованием катионита КУ-2. На рис. 14.2 представлена принципиальная технологическая схема этого процесса.

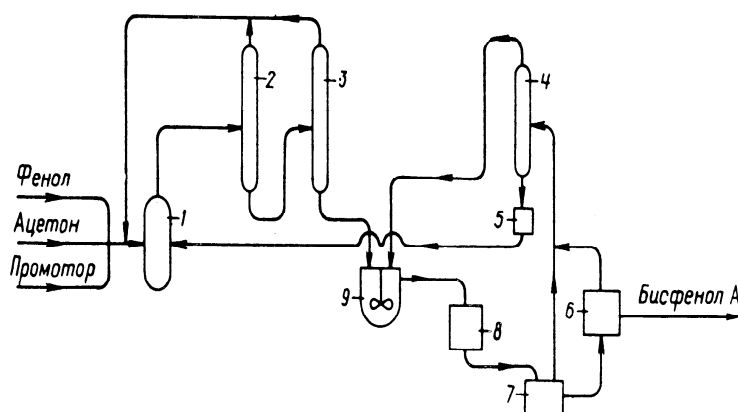


Рис. 14.2. Принципиальная технологическая схема получения бисфенола А на катионите КУ-2 (СССР)

1 – реактор; 2 – ректификационная колонна; 3 – вакуумная колонна; 4 – колонна для регенерации растворителя; 5 – аппарат для обработки побочных продуктов; 6 – аппарат для сушки бисфенола А; 7 – центрифуга; 8 – кристаллизатор; 9 – аппарат для растворения бисфенола А.

В реактор 1 поступают фенол, ацетон и промотор. Смесь бисфенола А, непрореагировавшего фенола и побочных продуктов после удаления легколетучей фракции поступает в вакуумную колонну 3 для отгонки фенола, который также возвращается в цикл. Бисфенол А, отводимый из куба колонны 3, смешивается с органическим растворителем в аппарате 9 и перекристаллизовывается в аппарате 8. Отфильтрованный на центрифуге 7 продукт сушат в сушилке 6 и гранулируют. Растворитель регенерируют из маточного раствора в колонне 4. Кубовый остаток после предварительной обработки в аппарате 5 может быть возвращен в реактор 1. Получаемый этим способом продукт обладает высокой степенью чистоты. Выход его составляет 96% от теоретического.

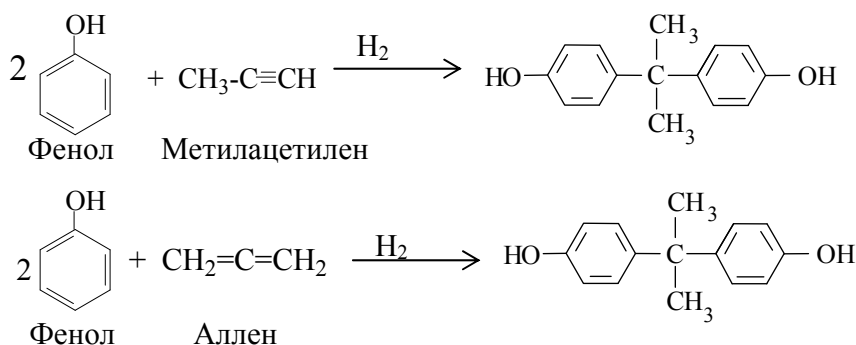
Способ получения бисфенола А на ионообменных смолах отличается высокой эффективностью и позволяет получить 100%-ную степень конверсии ацетона

при высокой производительности катализатора. Продолжительность непрерывного использования катионита без регенерации составляет более 3500 ч.

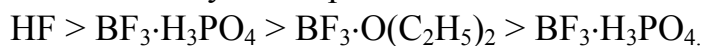
В процессе получения бисфенола А конденсацией фенола с ацетоном выделяется вода, которая снижает скорость реакции, отравляет катализатор и способствует сильной коррозии аппаратуры. Поэтому были предприняты попытки заменить ацетон другими соединениями, не образующими воду при взаимодействии с фенолом.

Синтез бисфенола А из фенола и метилацетилен или аллена

Реакции взаимодействия фенола с непредельными соединениями протекают в соответствии со схемами:



В качестве катализаторов в этом процессе используются фторид бора и его комплексы с фосфорной, уксусной кислотой или диэтиловым эфиром. Катализатором могут служить также серная кислота, олеум, фтористоводородная кислота, алюмосиликаты, катионообменные смолы. По степени активности эти соединения располагаются в следующий ряд:



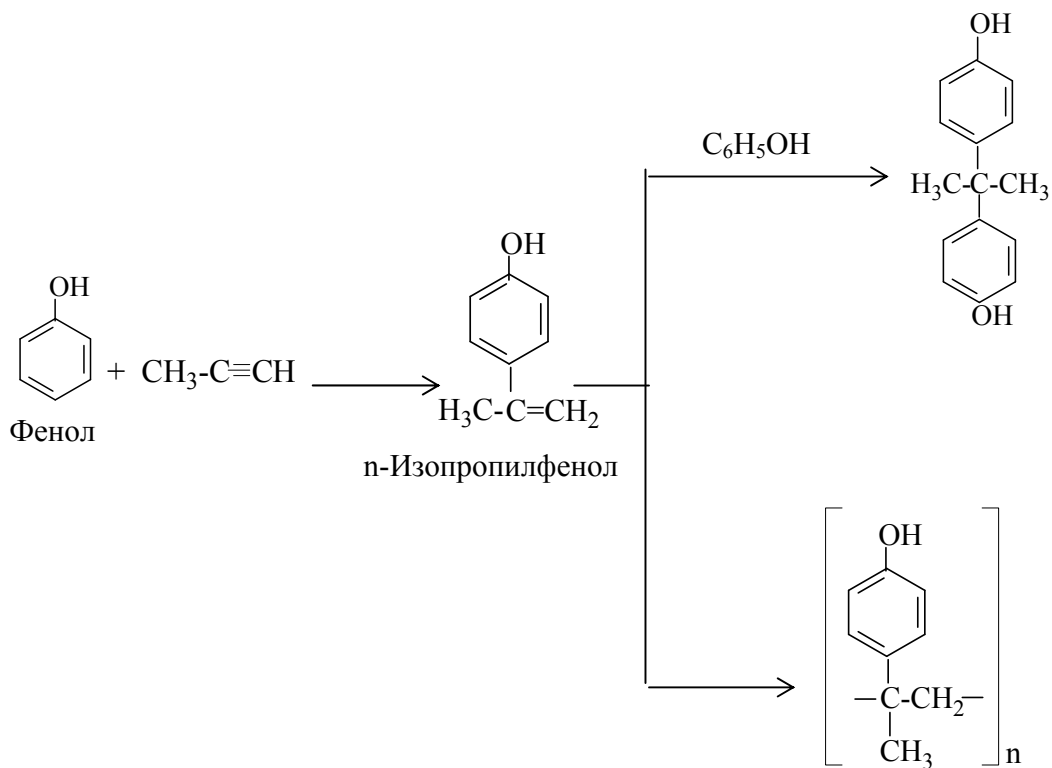
Существенное влияние на выход бисфенола А оказывает соотношение реагентов и температура реакции. Как видно из приведенных в табл. 14.1 результатов алкилирования фенола метилацетиленом с катализатором BF_3 , при увеличении соотношения фенол:метилацетилен с 6:1 до 12:1 выход бисфенола А увеличивается. Оптимальной является температура 318-323 К. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода бисфенола А и увеличению смолообразования. При 373 К образуется практически один полимер.

Таблица 14.1

Результаты алкилирования фенола метилацетиленом в присутствии BF_3

Мольное соотношение фенол:метилацетилен	Катализатор, % (мас.) в расчете на фенол	Т., К	Выход (в расчете на метилацетилену), % от теоретического		
			алкилат	бисфенол	полимер
12:1	1	318-323	94	75±5	19±5
12:1	2	318-323	95	85±3	10±3
12:1	2,5	318-323	98	90±3	8±3
12:1	10	318-323	95	80±5	15±5
12:1	2	343	100	90±3	10±3
12:1	2	373	98	-	98±2
6:1	2	318-323	90	80±5	10±2

Реакция алкилирования фенола метилфенилацетиленом в присутствии BF_3 протекает по следующей схеме:



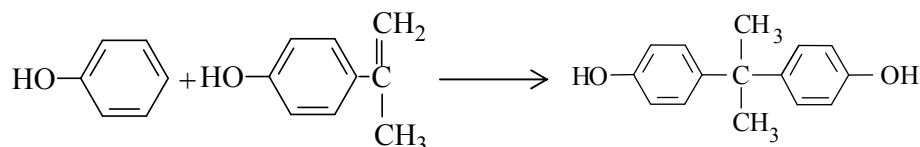
На первой стадии образуется *n*-изопронилфенол, который может либо полимеризоваться, либо, взаимодействуя с молекулой фенола, образовывать бисфенол А. В зависимости от условий реакции количество бисфенола и полимера в реакционной смеси колеблется в широком интервале. Оптимальными являются следующие условия синтеза бисфенола А: температура реакции 318-348 К, мольное соотношение фенол:метилацетилен, равное 12:1, содержание катализатора BF_3 2,5% в расчете на фенол.

В этих условиях получают бисфенол А с выходом 90-95% (в расчете на прореагировавший фенол).

Промышленная реализация методов получения бисфенола А алкилированием фенола метилацетиленом или алленом определяется состоянием промышленного производства метилацетилена и аллена, выделяемых из продуктов пиролиза жидких углеводородов.

Синтез бисфенола А из фенола и *n*-изопронилфенола

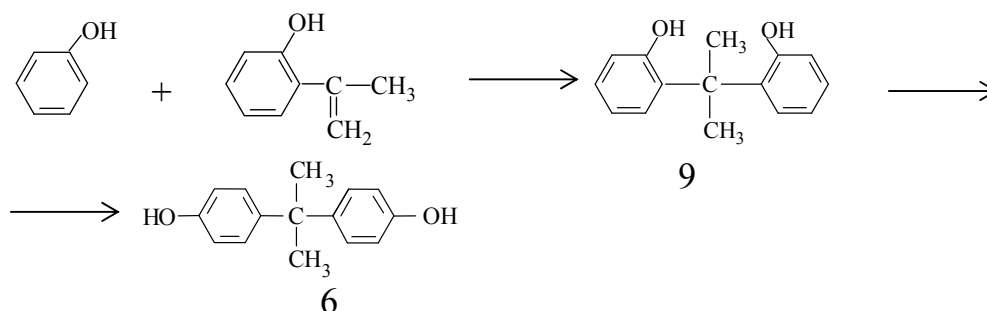
Взаимодействие фенола с *n*-изопронилфенолом осуществляется в присутствии как кислотных, так и щелочных катализаторов:



В качестве кислотных катализаторов используют хлорид водорода, серную кислоту, *n*-толуолсульфокислоту, фосфорную кислоту, BF_3 , ZnCl_2 , AlCl_3 , ионообменные смолы с сильнокислотными группами. В присутствии кислотных катализаторов процесс осуществляют при 291-296 К, с повышением температуры увеличивается выход побочных продуктов.

Щелочными катализаторами являются алкоголяты, феноляты, карбонаты щелочных металлов или соли щелочных металлов и алифатических или ароматических карбоновых кислот. Синтез бисфенола А в присутствии щелочных катализаторов проводят при более высоких температурах – 373-423 К. Скорость реакции и выход конечного продукта при этом значительно выше, чем при использовании кислотных катализаторов.

В качестве сырья может быть использован и *o*-изопронилфенол. В этом случае вначале получают *орто*, *орто*-изомер бисфенола А (9), который изомеризацией превращают в *пара*, *пара*-изомер (6):



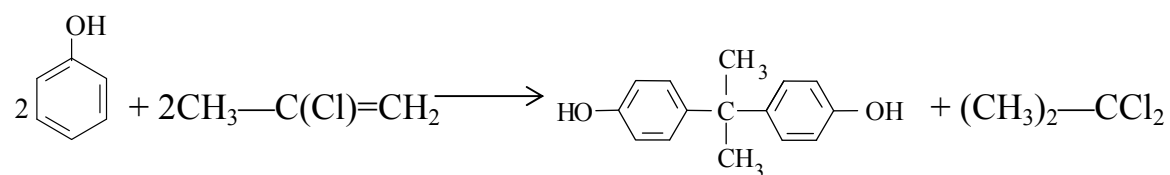
На первой стадии поддерживают температуру 418 К, в качестве катализатора используют фенолят натрия. Выход целевого продукта на этой стадии составляет ~ 60% от теоретического.

Вторую стадию – стадию изомеризации - проводят в присутствии фенола и кислотного катализатора. Выход бисфенола А составляет 85%.

Этот способ получения бисфенола А пока не представляет значительного практического интереса, так как *n*- и *o*-изопропенилфенолы являются еще мало-доступными соединениями.

Синтез бисфенола А из фенола и 2-хлорпропена-1

Бисфенол А можно получить взаимодействием фенола с олефинами, содержащими галоген у вторичного атома углерода, например с 2-хлорпропеном-1:



В процессе применяют традиционные кислотные катализаторы (серная, соляная и другие кислоты, AlCl_3 , BF_3).

В присутствии 50%-ной серной кислоты и мольном соотношении фенол:2-хлорпропен-1, равном 6:1, выход бисфенола А составляет ~ 67%. При использовании BF_3 в количестве 2,5% от массы фенола выход бисфенола А при 313 К достигает 96%.

Методы очистки бисфенола А

Существует несколько способов очистки бисфенола А: щелочно-кислотное переосаждение, выделение бисфенола А в виде кристаллического аддукта с другими веществами, перекристаллизация из различных органических растворителей, экстракция примесей углеводородами.

Метод щелочно-кислотного переосаждения основан на различной растворимости бисфенола А и побочных продуктов в растворах щелочей. Бисфенол А хорошо растворяется в щелочах, образуя биметаллические производные. Осаждение очищенного бисфенола А проводят минеральными кислотами.

Для очистки бисфенола А используют также его способность образовывать аддукты с другими соединениями - изопропиловым спиртом, фенолом, водой и др. Бисфенол-сырец растворяют в изопропиловом спирте при ~ 353 К. При понижении температуры до 303 К начинает выкристаллизовываться аддукт бисфенола А с изопропиловым спиртом, который выделяют из реакционной массы и разлагают путем нагревания до 348 К при остаточном давлении 1,3 кПа. В результате получают бисфенол А, пригодный для производства поликарбонатов.

14.1.2. Получение галогензамещенных бисфенолов

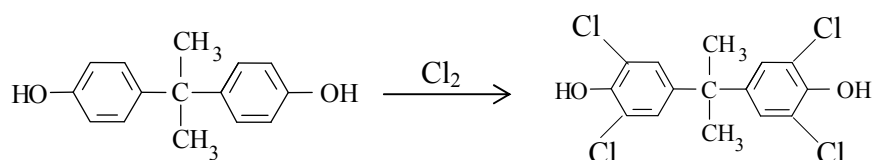
Введение в структуру полимера атомов галогена - хлора, брома или фтора – значительно уменьшают горючесть поликарбонатов. По сравнению с обычными поликарбонатами галогенсодержащие поликарбонаты имеют более высокие прочность и термостойкость, повышенную устойчивость к действию влаги и растрескиванию. Последнее, что особенно важно, менее горючи и более устойчивы к термическому окислению и облучению.

Галогенсодержащие поликарбонаты получают либо фосгенированием галогенсодержащих бисфенолов, либо галогенированием самого поликарбоната, синтезированного обычным методом. По экономическим соображениям более предпочтительны хлорсодержащие поликарбонаты. Для повышения огнестойкости достаточно ввести в полимер 20-22% хлора.

Обычно галогенсодержащие поликарбонаты получают путем совместного фосгенирования бисфенола А и галогенсодержащих бисфенолов. В качестве галогенсодержащих бисфенолов чаще всего используются тетрахлор- или тетрабромсодержащие бисфенолы, в частности 2,2-бис(4-гидрокси-3,5-дихлорфенил)пропан, 2,2-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)пропан и др.

Как правило, хлорирование проводят сульфурилхлоридом SO_2Cl_2 или газообразным хлором. Так, путем хлорирования бисфенола А сульфурилхлоридом при 343 К в течение 3 ч в среде тетрахлорида углерода был получен 3,3-дихлорбисфенол А с выходом $\sim 50\%$. При прямом хлорировании бисфенола А газообразным хлором процесс проводят в среде трихлорэтилена, тетрахлорэтилена или хлороформа. В качестве катализаторов хлорирования используют FeCl_3 в количестве $\sim 0,01$ моля на 1 моль бисфенола А.

При получении тетрахлорпроизводных бисфенола А основным хлорирующим агентом является газообразный хлор, который берется в соотношении 4:1. Процесс осуществляют при 328-333 К и интенсивном перемешивании в среде хлорированных алифатических соединений (тетрахлорэтилен, трихлорэтилен, хлороформ и др.):



При использовании в качестве сырья бисфенола А процесс проводят в две стадии. На первой стадии при 288-293 К получают тетрахлорбисфенол А, который на второй стадии хлорируют при 303-308 К в присутствии катализатора. После выделения и сушки получают гексахлорбисфенол А с т. пл. 493-497 К. Выход гексахлорбисфенола составляет 75-76% от теоретического.

Синтез тетрахлорбисфенола А

Впервые 2,2-бис(4-гидрокси-3,5-дихлорфенил)пропан [тетрахлорбисфенол А], был синтезирован в 1938 г. Моссом. В основном тетрахлорбисфенол А применяется для получения огнестойких полимеров.

Тетрахлорбисфенол А синтезируют хлорированием бисфенола А:



В качестве хлорирующего агента обычно используют хлор или сульфурил-хлорид. В качестве растворителей применяют тетрахлорэтилен, 1,2-дихлор-этан, водный бензол, ледяную уксусную кислоту. Катализаторами процесса являются кислоты Льюиса, в том числе хлориды железа и цинка.

Синтез тетрабромбисфенола А

Бромпроизводные поликарбонатов имеют большую огнестойкость, чем хлорпроизводные. Тетрабромбисфенол А - 2,2-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)пропан - находит применение в синтезе негорючих эпоксидных полимеров. Поликарбонат тетрабромбисфенола А имеет более низкие физико-механические показатели. Огнестойкие материалы с высокой удельной ударной вязкостью получают из смесей поликарбоната бисфенола А и поликарбоната тетрабромбисфенола А. Основным способом получения тетрабромбисфенола А является бромирование бисфенола А:

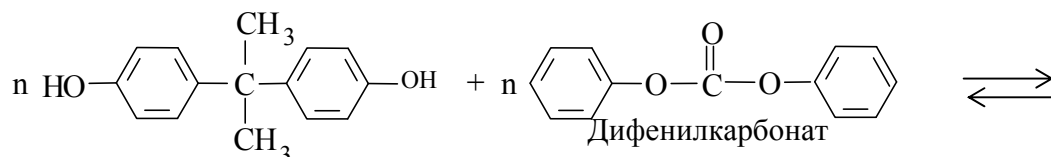


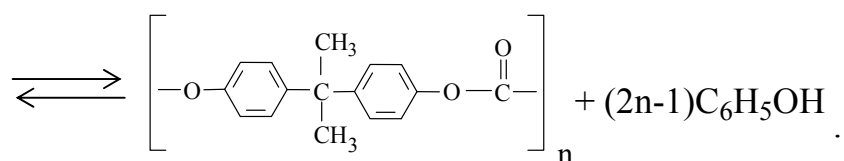
Процесс проводят при 313 К и соотношении бром:бисфенол, равном 4:1. В качестве разбавителя применяют водные растворы спиртов, уксусную кислоту, бензол и др. В результате получают тетрабромбисфенол А с выходом 96,4% от теоретического. Температура плавления продукта, перекристаллизованного из изопропилового спирта, равна 454-455 К.

14.2. ДИФЕНИЛКАРБОНАТ

Наряду с фосгеном при поликонденсации на поверхности раздела фаз могут быть использованы бисхлоругольные эфиры ароматических дигидроксисоединений, трихлорметилловый эфир хлоругольной кислоты (дифосген), бистрихлорметил- и дифенилкарбонаты и др.

Процесс осуществляют в вакууме в присутствии оснований, например, метилата натрия, при ступенчатом повышении температуры от 423 до 573 К и постоянном удалении из зоны реакции выделяющегося фенола:

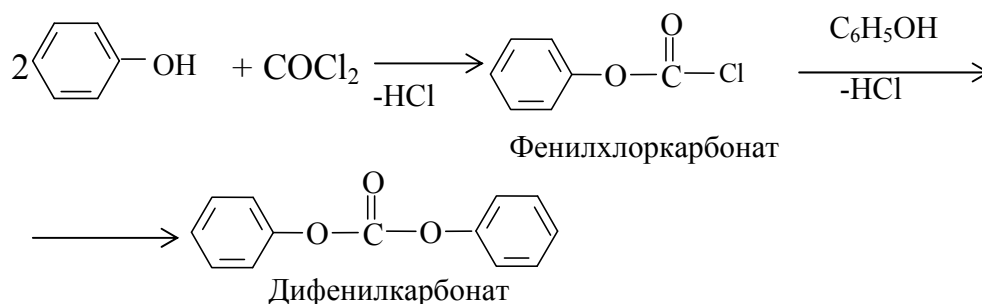




В промышленности для производства поликарбонатов используют оба метода. Однако основное количество ароматических поликарбонатов синтезируют методом фосгенирования, так как при этом получают полимеры с более высокой молекулярной массой.

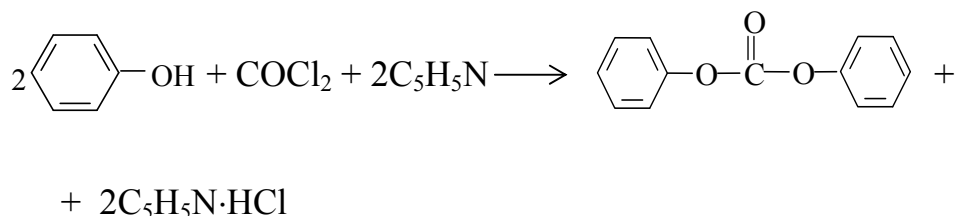
14.2.1. Получение дифенилкарбоната фосгенированием фенолов

Дифенилкарбонат (дифениловый эфир угольной кислоты) может быть получен прямым фосгенированием фенола:

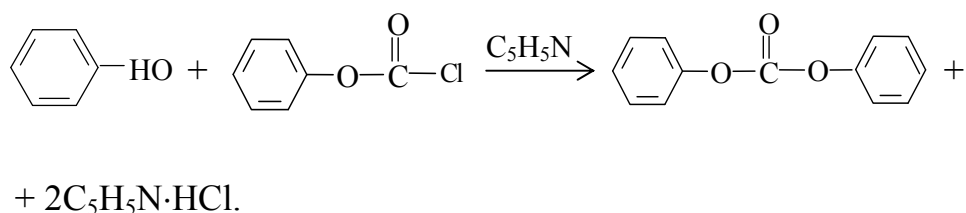


Реакцию проводят при 413-423 К. При этом дифенилкарбонат образуется с небольшим выходом.

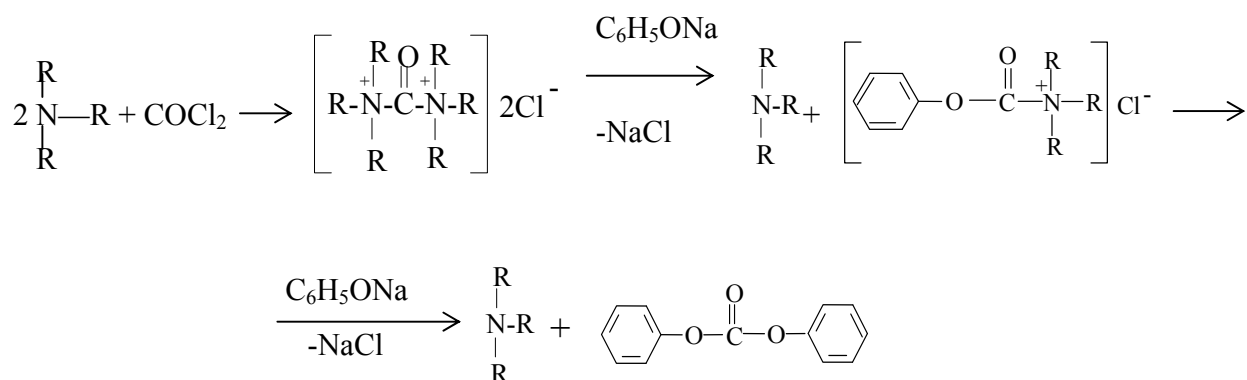
Более эффективным является способ получения дифенилкарбоната фосгенированием фенола в присутствии пиридина или других третичных аминов:



По этому способу фосген вводится непосредственно в смесь фенола и пиридина. Количество пиридина в реакционной смеси должно быть достаточным для нейтрализации выделяющегося хлорида водорода. Для проведения этой реакции вместо фосгена можно использовать фенилхлоркарбонат, который также образует с пиридинами или другими третичными аминами солеобразные аддукты, превращающиеся затем в дифенилкарбонат:



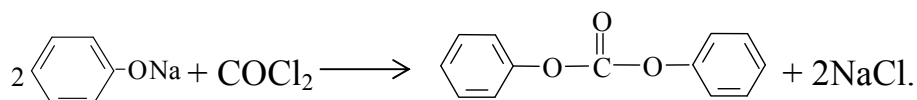
Каталитическое действие аминов объясняется образованием в органической фазе аддуктов фосгена с третичными аминами. Эти аддукты затем реагируют на поверхности раздела фаз с фенолятами щелочных или щелочноземельных металлов с образованием дифенилкарбоната. Одновременно происходит регенерация амина, который возвращается в органическую фазу:



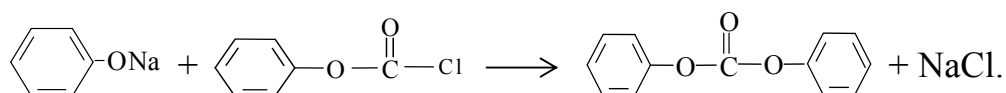
Реакция отличается высокой селективностью. Выход дифенилкарбоната составляет 89% в расчете на фенол.

Существенным недостатком этого процесса является необходимость регенерации третичных аминов.

Дифенилкарбонат можно также получать введением фосгена в водные растворы фенолятов щелочных или щелочноземельных металлов:

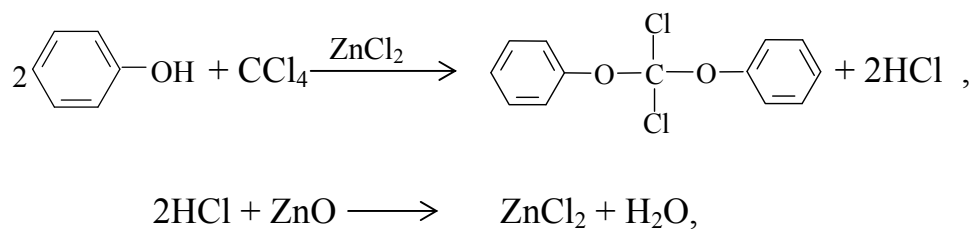


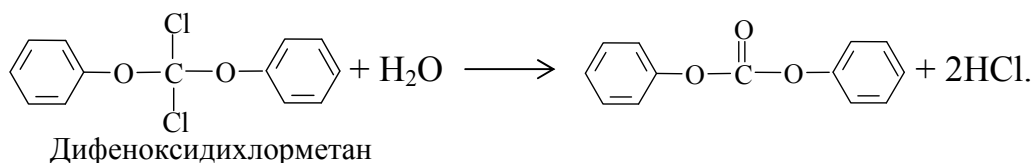
Реакция проводится при температуре не выше 298 К в среде инертного газа. В таких условиях уменьшается гидролиз фосгена и дифенилкарбонат получается с удовлетворительным выходом. В этой реакции вместо фосгена также можно использовать фенилхлоркарбонат:



14.2.2. Получение дифенилкарбоната взаимодействием фенола с тетрахлоридом углерода

Дифенилкарбонат можно получать путем взаимодействия фенола с тетрахлоридом углерода. Реакция протекает в присутствии ZnCl_2 или ZnO при 393 К. При этом сначала образуется дифеноксидихлорметан, который затем реагирует с водой, выделяющейся при нейтрализации хлорида водорода оксидом цинка, превращаясь в дифенилкарбонат:



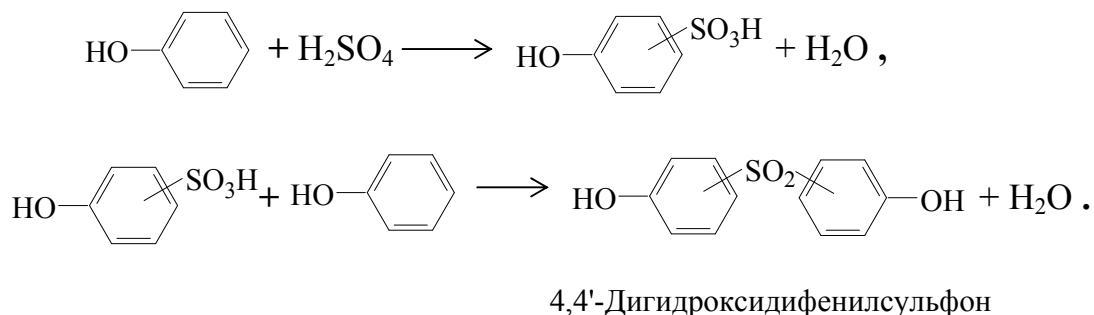


Однако производство с использованием дифеноксидихлорметана пока еще не получило большого распространения.

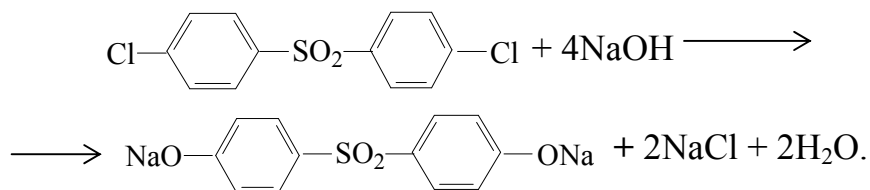
14.3. БИСФЕНОЛ S

Впервые 4,4'-дигидроксидифенилсульфон (бисфенол S, сульфен S) был получен Глутцем в 1868 г. На основе бисфенола S легко образуются высокомолекулярные полимеры.

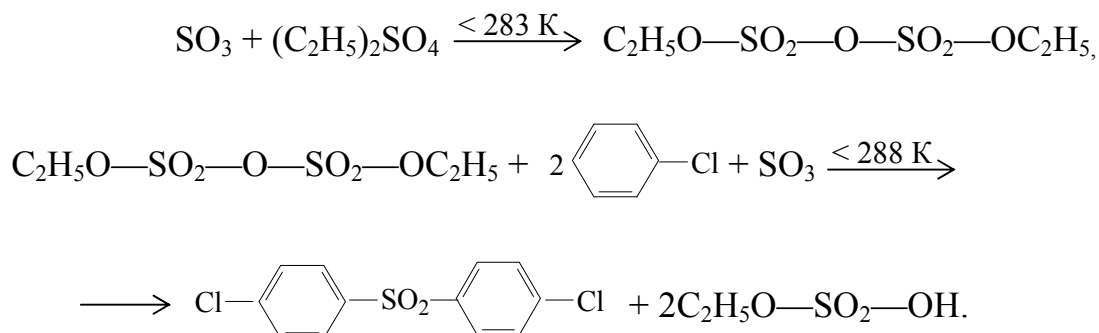
Бисфенол S можно получать различными путями, например по реакции фенола с серной кислотой или гидролизом 4,4'-дихлордифенилсульфона. Теоретически прямая конденсация фенола и концентрированной серной кислоты должна быть наиболее простым способом получения 4,4'-дигидроксидифенилсульфона. Однако в результате реакции образуется смесь изомеров, содержащая только 60-70% целевого соединения:



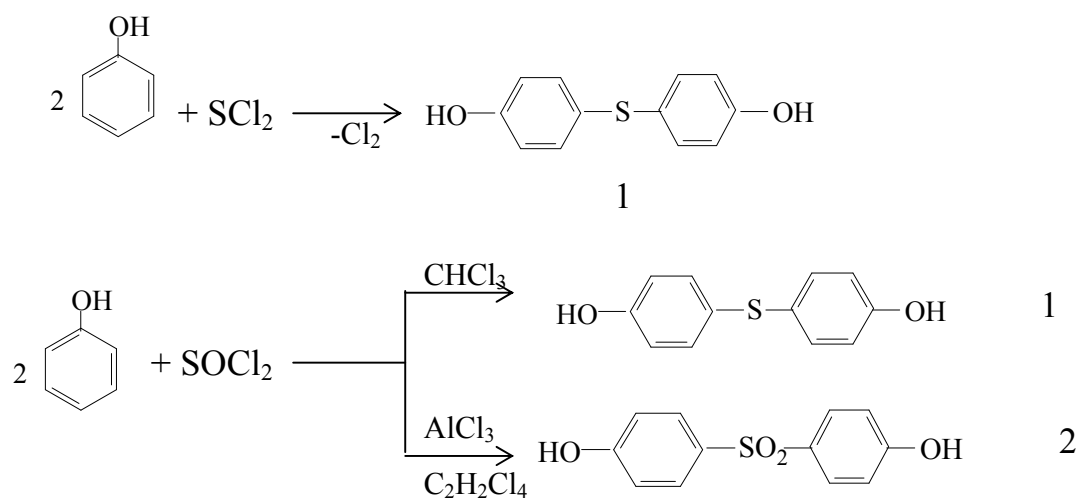
Более перспективным способом синтеза бисфенола S (его натриевого производного) является щелочной гидролиз 4,4'-дихлордифенилсульфона:



В свою очередь, 4,4'-дихлордифенилсульфон получают сульфированием хлорбензола смесью серного ангидрида с избытком диэтилсульфата с промежуточным образованием диэтилпиросульфата. Хлорбензол можно сульфировать также смесью серного ангидрида с фосфорным ангидридом:

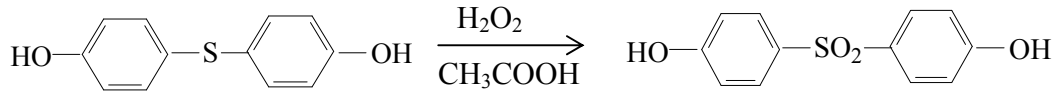


Еще одним способом синтеза 4,4'-дигидроксидифенилсульфона является получение бисгидроксифенильных соединений, содержащих серу в более низком валентном состоянии, и последующее их окисление. Сульфид **1** и сульфоксид **2** можно получить в чистом виде из соответствующих хлоридов серы. Например, сульфид **1** образуется в результате некаталитической реакции фенола и дихлорида серы:



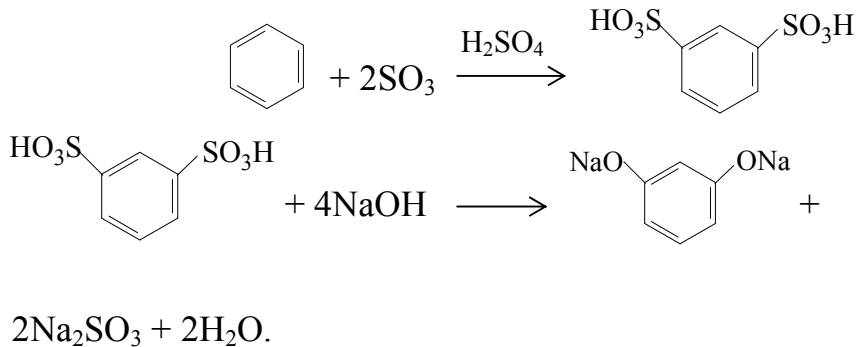
Сульфид **1** легко окисляется пероксидом водорода в среде уксусной кислоты

до 4,4'-дигидроксидифенилсульфона:

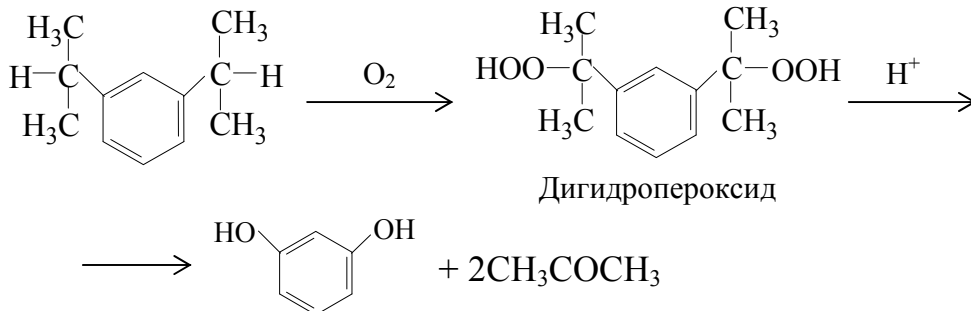


14.4. РЕЗОРЦИН

Резорцин - формальдегидные полимеры, которые можно отверждать в довольно мягких условиях, - используют в качестве клеев для приклеивания шинного корда к каучуковой основе. Они часто служат связующими в производстве слоистых материалов, например фанеры. Сам резорцин используется в качестве антиоксиданта при производстве каучуков. Резорцин получают по двухстадийной схеме:

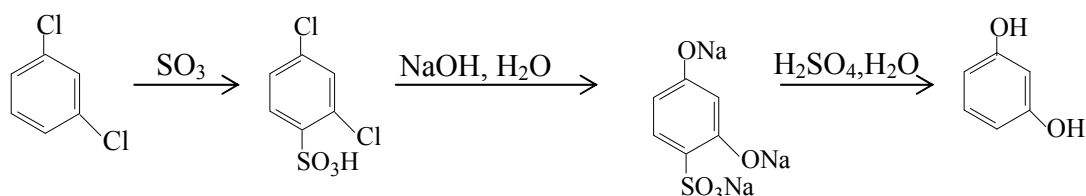


Практический интерес представляет синтез резорцина из *m*-диизопропилбензола:



m-Диизопропилбензол или его *para*-изомер можно получить с хорошим выходом и высокой степенью чистоты методом, основанным на алкировании кумола (изопропилбензол) пропиленом. Дигидропероксид получают обработкой *m*-диизопропилбензола воздухом ~ 363 К в присутствии инициатора, например моногидропероксида. В реакторе непрерывного действия оксидат обрабатывается разбавленным (примерно 4%-м) едким натром. В результате получают водную фазу, содержащую в основном дигидропероксид, и органическую фазу, состоящую главным образом из *m*-диизопропилбензола и моногидропероксида, которую направляют в реактор для повторного окисления.

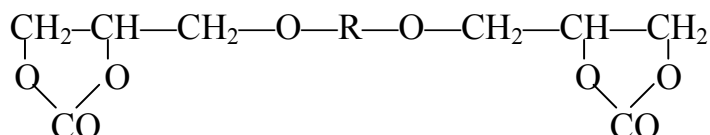
Резорцин можно также получить из технического *m*-дихлорбензола при 453-473 К:



14.5. ЦИКЛОКАРБОНАТЫ

Циклокарбонаты – сравнительно новый класс соединений. На основе циклокарбонатов могут быть получены различного типа уретансодержащие полимеры, высокомолекулярные полигидроксисоединения, полиэфиры. Циклокарбонаты используются также для модификации полимеров и композиционных материалов.

Взаимодействием бифункциональных циклокарбонатов



с алифатическими полиаминами, содержащими две первичные аминогруппы (этилендиамин, гексаметилендиамин, диэтилентриамин, ксилилендиамин и дру-

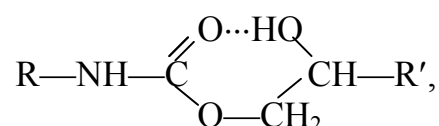
гие), получают линейные гидроксиуретановые полимеры, обладающие волокнообразующими свойствами. Реакцию проводят при 293-413 К в присутствии или в отсутствие растворителя. Полимеры, как правило, гидрофильны: сорбируют на воздухе влагу, многие растворяются в воде.

Линейные полигидроксиуретаны могут быть модифицированы и переведены в трехмерные полимеры при действии таких сшивающих агентов, как диизоцианаты, тионилхлорид, сульфурилхлорид, хлориды дикислот, альдегиды. Небольшие количества модификаторов (0,1-10%) способны значительно изменять свойства материала.

Полигидроксиуретаны могут быть получены при использовании аминов высокой функциональности, например трисаминоэтиламина, или разветвленных циклокарбонатов, например трициклокарбоната тригидроксиметилпропана. При отверждении трициклокарбоната олигомерными диаминами с молекулярной массой 500-3000 получают структурированные уретановые эластомеры, обладающие высокой упругой деформацией, в том числе и при низких температурах, что позволяет использовать их для работы в условиях динамических нагрузок и при резких перепадах температуры.

Разработан также двухстадийный способ формирования сетчатых полигидроксиуретанов. На первой стадии осуществляют взаимодействие дициклокарбоната с избытком диамина, при этом образуется уретансодержащий олигомер, содержащий концевые аминогруппы. На второй стадии полученный преполимер структурируют диэпоксидом либо трициклокарбонатом.

Отличительной особенностью полиуретанов, получаемых по реакции циклокарбонат + амин, является наличие гидроксильной группы вблизи уретановой. Это приводит к тому, что в рассматриваемых системах образуется внутримолекулярная водородная связь типа

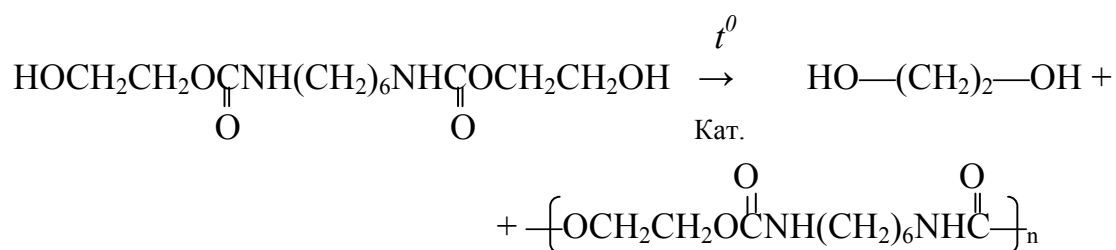


которая оказывает стабилизирующее действие на $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—O}$ - фрагмент уретанового фрагмента, что влияет на устойчивость полимеров к термоокислению, гидролизу и другим воздействиям.

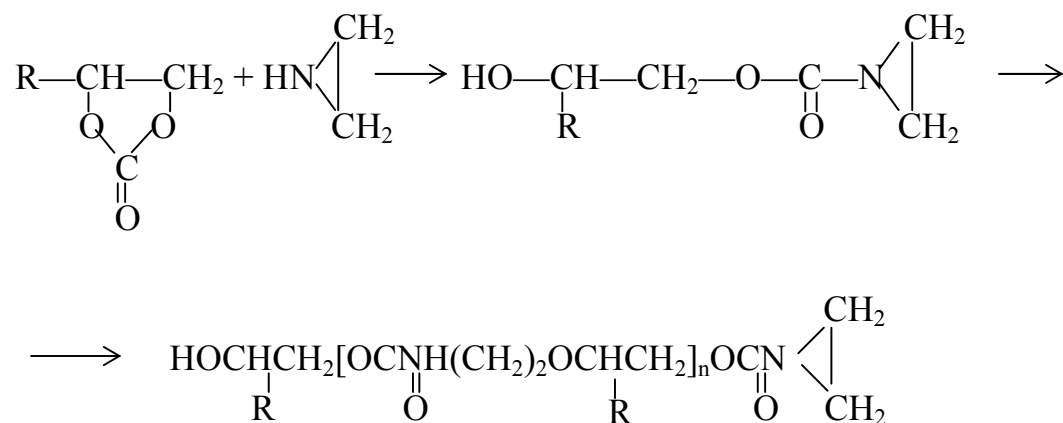
Разработан способ получения термопластичных полиуретанацеталей, макромолекула которых формируется таким образом, что уретановые группы не образуются на стыке структурных составляющих, а задаются структурой мономера. Такими мономерами являются гликолькарбаматы (уретангликоли), которые синтезируют взаимодействием алкиленкарбонатов с диаминами.

Полиуретанацетали получают взаимодействием уретангликолей с эфирами гликолей в присутствии кислых катализаторов. Введение уретановых групп способствует улучшению адгезионных свойств полимеров. Линейные полиуретанацетали имеют разрушающее напряжение при растяжении 2,0-2,5 МПа и относительное удлинение при разрыве 700-900%. Их применяют в качестве полимерных пластификаторов, эластифицирующих добавок, компонентов клеевых композиций для склеивания полиэтилентерефталата, полиэтилена, поливинилхлорида, дерева и других материалов.

Гликолькарбаматы являются исходными продуктами и при получении полиуретанов путем элиминирования гликоля нагреванием в присутствии оксида бария или бората цинка:



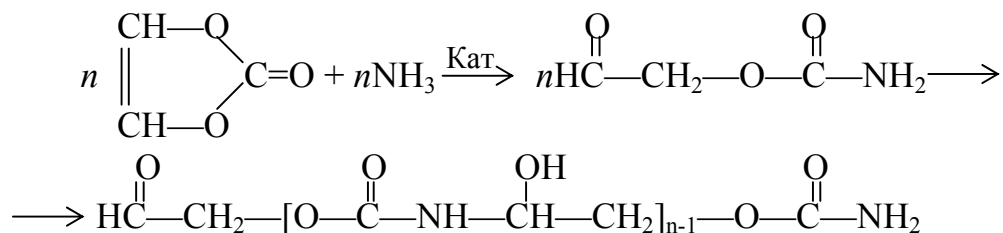
Более перспективным для создания композиционных материалов является получение полиуретанов по реакции циклокарбонатов с циклическими алкилениминами:



Линейные полимеры, получаемые при температуре ниже 373 К, растворимы в воде и в ряде органических растворителей. Термообработкой при 373-423 К они

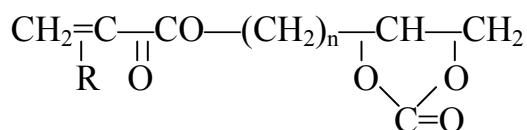
могут быть переведены в шитые полимеры. Это позволяет применять их в качестве компонентов клеев, красок, связующих для стеклопластиков и т.п.

Довольно широкое распространение получили материалы на основе винилкарбоната. Обработкой винилкарбоната аммиаком получают синтетические уретановые олигомеры, используемые в качестве модификаторов каучуков:



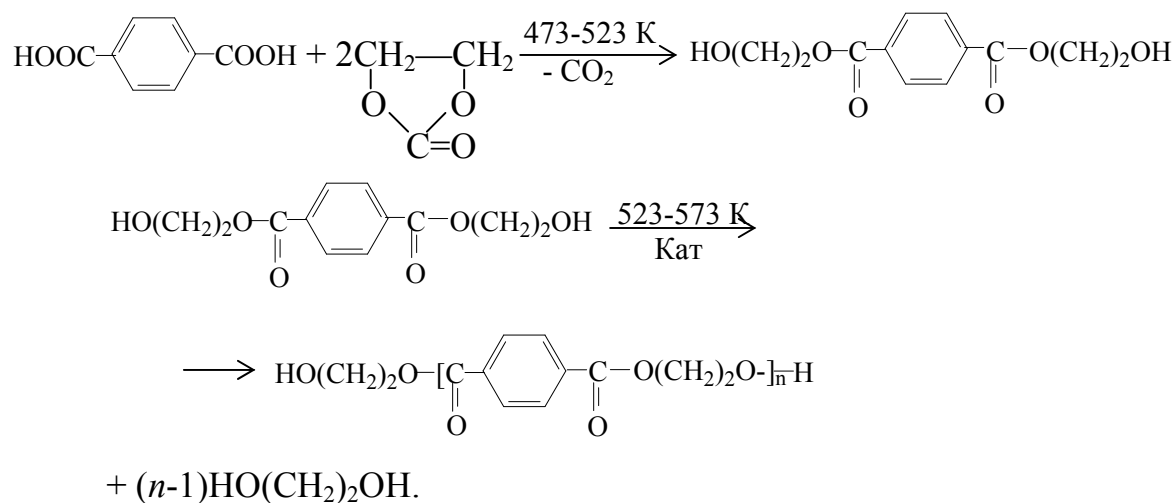
Винилкарбонат полимеризуется и сополимеризуется с другими виниловыми мономерами в присутствии пероксидов. В дальнейшем их или гидролизуют водными растворами щелочей, получая гидроксилсодержащие водорастворимые полимеры, либо обрабатывают гидроксиалкиламинами и получают линейные полигидроксиуретаны, способные к дальнейшему структурированию под воздействием температуры с образованием высокопрочных и в то же время эластичных материалов. Их применяют для получения эластичных пленок и покрытий.

Полимеры с распределенными по цепи макромолекулы циклокарбонатными группами можно синтезировать полимеризацией карбонатсодержащих эфиров акриловой и метакриловых кислот:



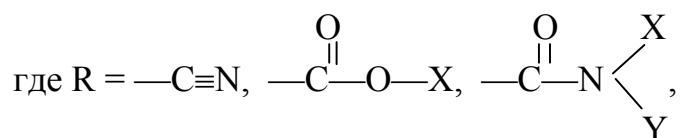
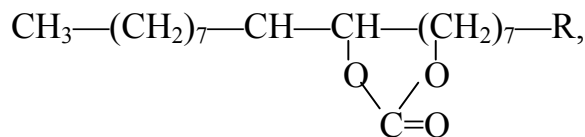
Получаемые линейные полимеры при нагревании могут сшиваться с полифункциональными соединениями - алифатическими полиаминами, гликолями, органическими дикислотами, образуя достаточно прочные, прозрачные и окрашенные покрытия, адгезивы.

Способность циклокарбонатов взаимодействовать с незамещенной амидной группой использована при оксиэтировании поликапроамида этиленкарбонатом, а их способность взаимодействовать с карбоксилсодержащими соединениями применяется при синтезе линейных полиэфиров:



При этом продолжительность процесса сокращается в 10 раз по сравнению с обычно применяемыми методами.

Соединения, содержащие в структуре циклокарбонатную группу



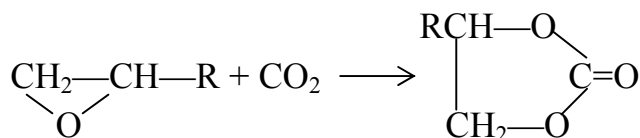
используют в качестве пластификаторов галогенсодержащих полимеров. Такой пластификатор не мигрирует к поверхности и придает материалу высокую эластичность, сохраняющуюся при низкой температуре; он не вымывается и не экстрагируется водой и растворителями.

Интенсивные исследования циклокарбонатов, способов их получения и областей применения начались в 50-х годах XX столетия. Эти исследования развивались в основном в направлении синтеза алкиленкарбонатов (этиленкарбонат, пропиленкарбонат и т.п.), которые являлись эффективными растворителями некоторых высокомолекулярных соединений при приготовлении прядильных раство-

ров. Благодаря способности вступать в реакции присоединения, замещения, полимеризации и конденсации они нашли широкое применение в промышленности органического синтеза для получения гликольуретанов, оксазолидонов, изоцианатов, виниленкарбоната и ряда оксиалкилированных соединений.

14.5.1. Получение циклокарбонатов на основе α -оксидов

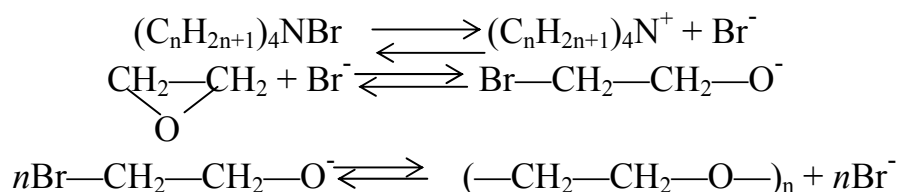
Впервые реакцию взаимодействия α -оксидов с диоксидом углерода осуществил Фирлинг, применив в качестве катализатора едкий натр, нанесенный на активированный уголь:

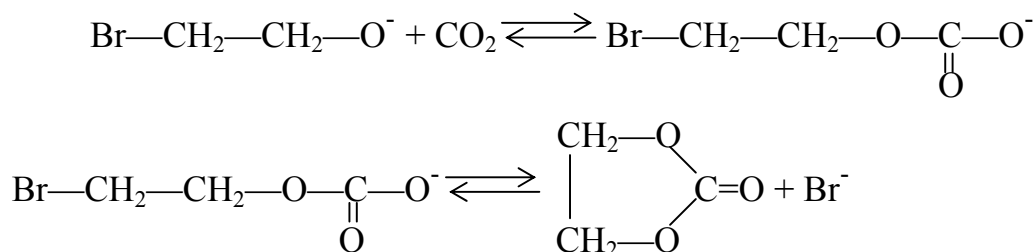


Выход алкиленкарбоната по этому способу составил всего 30-40%. Принципиальная возможность получения циклокарбонатов из α -оксидов и диоксида углерода стимулировали развитие дальнейших работ в этом направлении. Для осуществления процесса карбонилирования были использованы в качестве катализаторов галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, третичные амины, галогениды тетраалкиламмония, соль тетраалкилфосфония и триалкилсульфония, азотсодержащие соединения в сочетании с реактивом Гриньяра, ионообменные смолы, содержащие четвертичные аммониевые соединения. Вопреки ожиданию, третичные амины практически не катализируют эту реакцию.

Процесс получения циклокарбонатов проводят, как правило, при 353-473 К и 1-20 МПа. Столь высокое давление обусловлено, очевидно, использованием α -оксидов с низкой температурой кипения.

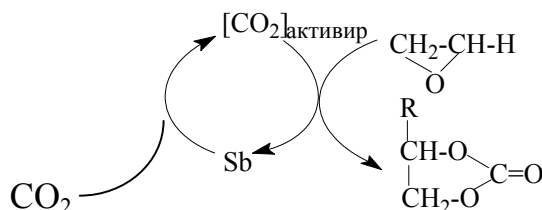
Изучение кинетики и механизма каталитического взаимодействия α -оксидов с диоксидом углерода показало, что в апротонных растворителях реакция имеет первый порядок по оксиду и катализатору и нулевой по диоксиду углерода, т.е. скорость реакции не зависит от давления CO_2 . На основании кинетических исследований предложен следующий механизм реакции:





Лимитирующей (самой медленной) стадией, определяющей скорость реакции в целом, является стадия образования галогеналкокси-иона, что и объясняет нулевой порядок по диоксиду углерода.

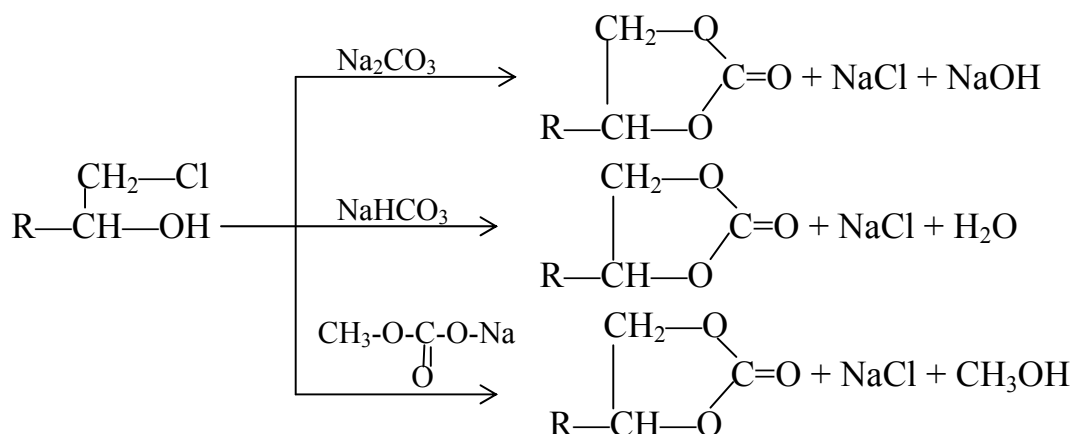
Исследование механизма каталитической реакции соединениями сурьмы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии не обнаружило изменений в смеси катализатора и эпоксида, что указывает на отсутствие координирования эпоксидов по отношению к катализатору, как это наблюдается в случае применения тетраалкилсурьмидов. Механизм, предполагающий активацию CO_2 органическими соединениями сурьмы (Ph_4SbBr , Ph_3SbBr_2), можно представить следующим образом:



Следует отметить, что при применении в процессах конденсации эпоксидов и CO_2 в качестве катализаторов ряда металлорганических соединений получают линейные поликарбонаты.

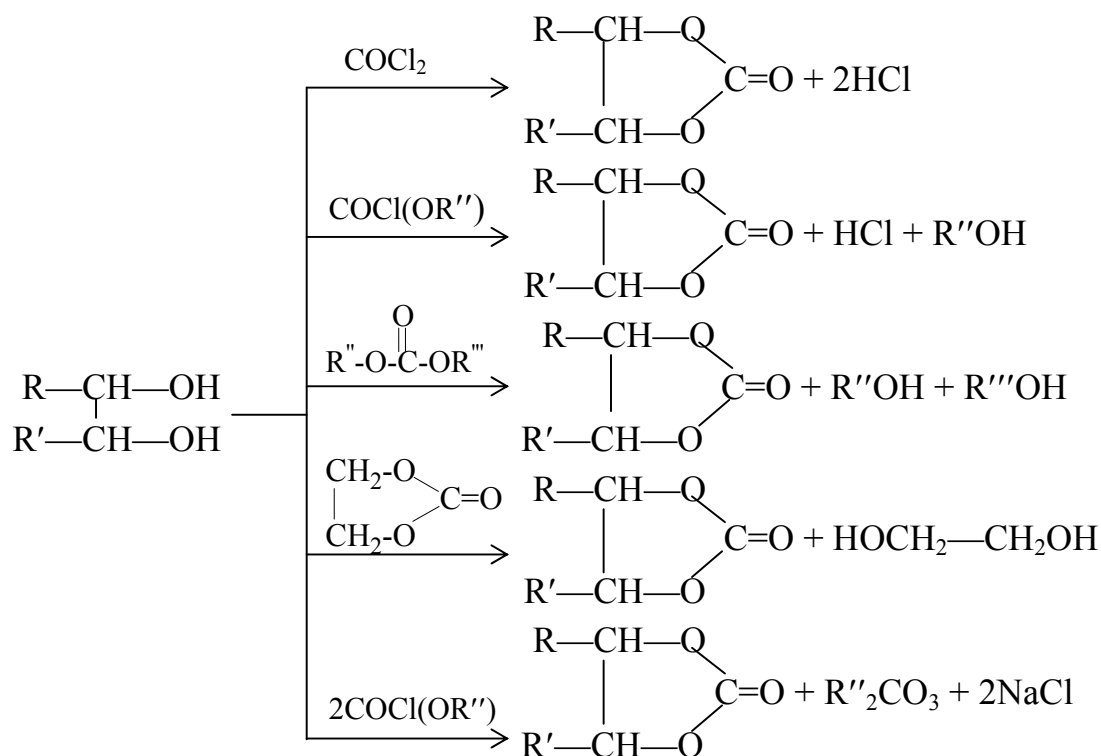
14.5.2. Получение циклокарбонатов на основе хлоргидриновых эфиров

Циклокарбонаты могут быть получены на основе хлоргидриновых эфиров, которые являются промежуточными продуктами синтеза эпоксидных олигомеров конденсацией эпихлоргидрина с гидроксилсодержащими соединениями - фенолами, спиртами, карбоновыми кислотами. Циклокарбонаты получают обработкой хлоргидриновых эфиров карбонатами, гидрокарбонатами или алкиленкарбонатами щелочных металлов:



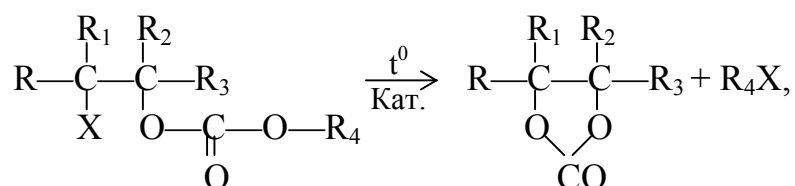
14.5.3. Получение циклокарбонатов на основе диолов

Циклокарбонаты могут быть получены и на основе α -, β -диолов взаимодействием с хлорангидридом угольной кислоты, со сложными алкиловыми эфирами угольной или хлоругольной кислот, с циклическими эфирами угольной кислоты:



Следует отметить, что эти способы используются только для синтеза низших алкиленкарбонатов ввиду ограниченности ассортимента α -, β -диолов. Их применение лимитировано высокой токсичностью сырья и коррозионной активностью среды вследствие выделения образующегося хлорида водорода.

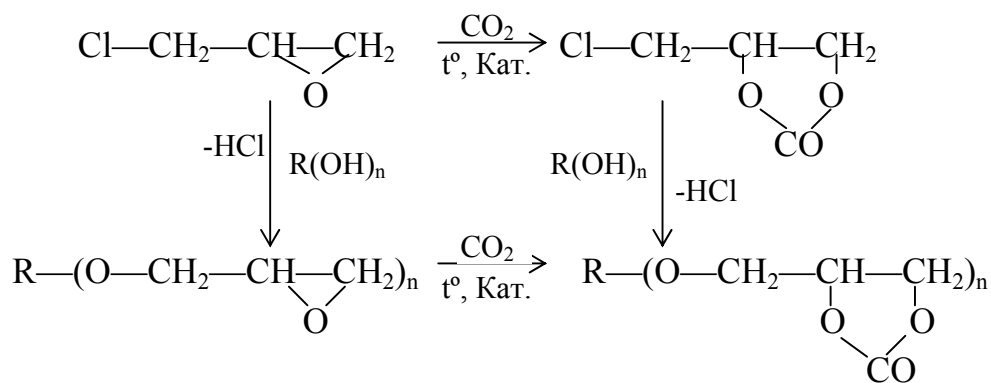
Разработан также способ получения алкиленкарбонатов внутримолекулярной циклизацией β -галогеналкилкарбонатов в присутствии каталитических солей ртути:



где X – Hal.

14.5.4. Получение полифункциональных циклокарбонатов

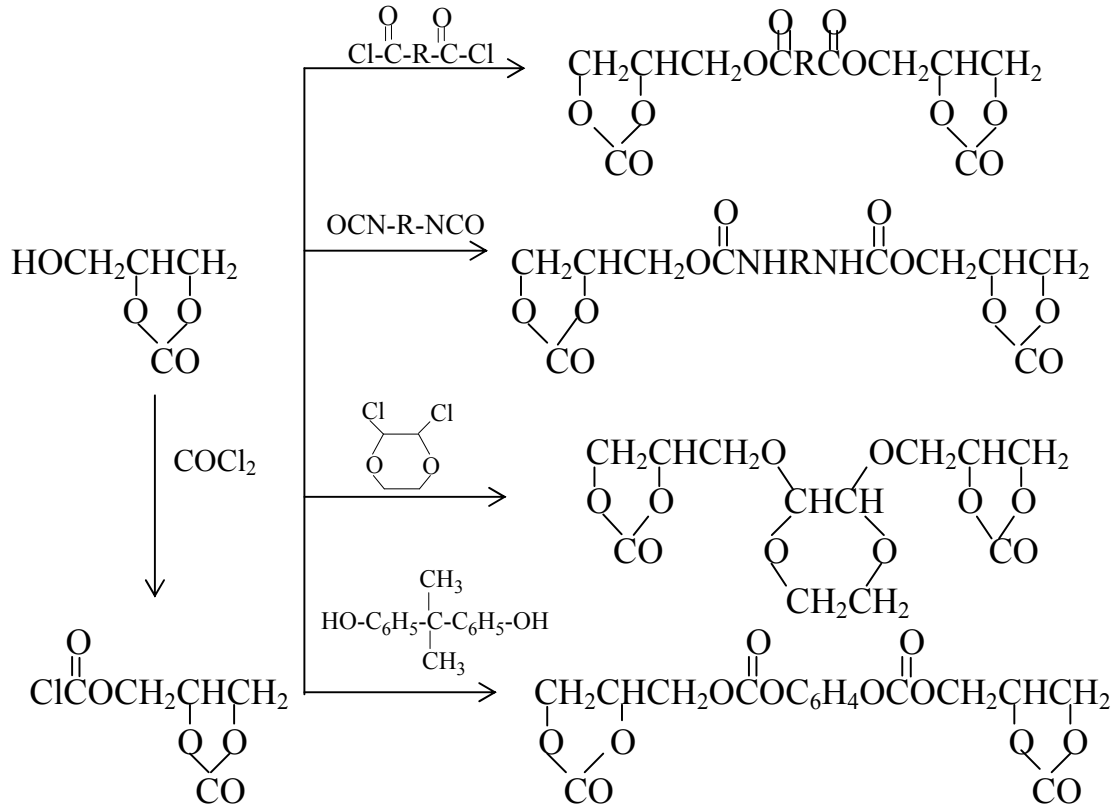
Возможность использования полифункциональных циклокарбонатов позволяет получать новые полимеры различного строения на основе циклокарбонатов. Так, каталитическим присоединением диоксида углерода к α -оксидам может быть получен обширный класс полифункциональных циклокарбонатов, содержащих карбонатпропокси группу:



В качестве полигидроксоединения используют алкиленгликоли – этиленгликоль, пропиленгликоль, и другие, полигидроксиалкиленгликоли - диэтиленгликоль, полиоксиэтиленгликоль, полиоксипропиленгликоль и другие, триолы –

глицерин, тригидроксиметилпропан, пентаэритрол, многоатомные фенолы – резорцин, гидрохинон, пиргаллол, флороглюцин, алкиленбисфенол.

Полифункциональные циклокарбонаты различного строения с карбонатпропoxигруппами могут быть получены и на основе гидроксипропиленкарбоната:



Синтезированы также высокомолекулярные полифункциональные циклокарбонаты, например поливинилкарбонат, и сополимеры винилкарбоната с другими ненасыщенными соединениями.

Глава 15

МОНОМЕРЫ ДЛЯ ФЕНОЛО- И АМИНО- АЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

15.1. МОНОМЕРЫ ДЛЯ ФЕНОЛО-АЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Феноло-альдегидные полимеры получают по реакции поликонденсации из фенолов и альдегидов (главным образом формальдегида). В качестве фенольного сырья наряду с фенолом используют крезолы, ксиленолы, многоатомные фенолы, алкилфенолы, многоядерные фенолы, например бисфенол и др. Несмотря на некоторое снижение относительной доли феноло-альдегидных полимеров в общем объеме производства пластмасс, можно утверждать, что они не утратили своего технического значения вплоть до настоящего времени. Основы химии фенольных смол заложены Л. Бакеландом и Лебахом еще в 1900-1910 гг. Уже тогда ими были установлены различия между растворимыми (плавкими) и нерастворимыми (неплавкими) продуктами поликонденсации. Первые были названы новолаками, а вторые – бакелитами, или резитами.

Патент Германии "Способ производства смолообразного продукта, сходного с шеллаком, из фенола и раствора формальдегида", заявленный 12 апреля 1902 г. и выданный 2 июля 1906 г., явился первым патентом на промышленное получение синтетической смолы. Кроме фенола в производстве использовали и другие виды сырья, например резорцин, крезол, нафтол. В 1909 г. Бакеланд разработал литьевую фенольную смолу.

В 1919 г. был получен продукт взаимодействия дифенилового эфира с формальдегидом, а фенол или крезолы были заменены на β -нафтол, дигидроксидифенолы, дикрезолы, резорцин и т.д. Было показано, что термостойкость полимера возрастает по мере увеличения числа конденсированных ароматических циклов в цепи за счет введения нафталина, пирена, флуоресцеина, *o*-крезолнафталина, α -нафтолфталеина, розоловой кислоты и аурина.

Применяемый в производстве фенопластов фенол, крезолы, ксиленолы и их смеси содержатся в смолах коксования, полукоксования, гидрогенизации каменного или бурого углей, в сточных водах коксохимических, полукоксовых производств и гидрогенизационных установок.

15.1.1. Получение фенолов

Основным сырьем для производства феноло-альдегидных полимеров служат фенол и формальдегид*. Кроме фенола используют и некоторые его гомологи: *o*-

* Методы получения формальдегида рассмотрены в гл. 9 «Мономеры для простых полиэфиров».

m- и *n*-крезолы, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- и 3,5- ксиленолы, и двухатомный фенол-резорцин.

Выделение фенолов из продуктов переработки угля

Фенол, обнаруженный Ф. Рунге в 1834 г. в каменноугольной смоле, был назван им карболовой кислотой. В 1867 г. его синтезировали путем щелочного плавления бензолсульфокислого натрия. Однако лишь незадолго до начала XX столетия было организовано промышленное производство фенола по этому способу в связи с большой потребностью в сырье для получения пикриновой кислоты. Особенно значительно спрос на фенол возрос после Второй мировой войны.

В течение длительного времени фенолы получали только термической переработкой топлив. Развитие химических производств в 30-е годы XX в., и, особенно после Второй мировой войны, привело к созданию массового промышленного производства синтетического фенола. Крезолы и ксиленолы до начала 70-х годов также вырабатывали только из продуктов термической переработки топлив.

Фенолы - попутный продукт любых процессов переработки твердых топлив. При переработке топлива значительная часть содержащегося в нем кислорода переходит в состав образующихся фенолов. В настоящее время единственным широко используемым процессом термической переработки твердых топлив является высокотемпературное коксование, основное назначение которого – производство кокса.

В каменноугольной смоле коксохимического производства содержится от 0,01 до 0,1% фенолов, в продуктах полукоксования – от 0,5 до 0,7%, в масле, образующемся при гидрогенизации, и в сточных водах – от 0,8 до 3,7%. В смоле бурого угля и в сточных водах полукоксования содержится от 0,1 до 0,4% фенолов, в жидкофазном масле и в сточных водах – от 0,8 до 3,8%.

Состав фенолов зависит от режима коксования. Так, фенолы высокотемпературной каменноугольной смолы кроме фенола, крезолов и небольшого количества ксиленолов содержат в высококипящих фракциях нафтолы, фенилфенолы и их метилпроизводные. В более высококипящих фракциях содержатся также флуоренол, аценафтенол, фенантрол. Состав высококипящих фенолов первичных смол совершенно иной. Здесь широко представлены гомологи фенола с длинными боковыми цепями: этил- и изопропилфенолы, другие алкилфенолы, производные двухатомных фенолов, особенно резорцина, а также гомологи нафтолов.

В табл. 15.1 приведен изомерный состав получаемых фенолов при различных режимах пиролиза твердого топлива. Как следует из таблицы, при переходе от полукоксования к коксованию увеличивается относительное содержание *m*-крезола. При этом происходит уменьшение содержания *n*-крезола, а затем и *o*-крезола. Таким образом, высокотемпературные каменноугольные смолы отличаются не только высоким содержанием наиболее ценных соединений – фенола и крезолов, но и заметно более высоким относительным содержанием *m*-крезола.

Таблица 15.1
**Влияние условий пиролиза твердого топлива
на содержание образующихся фенола и крезолов.**

Источник фенолов	Суммарный выход фенолов, %	Содержание, %				Соотношение крезолов (м- : п-)
		фенола	о-крезола	м-крезола	п-крезола	
Смола газификации торфа	31,0	53,2	16,7	10,9	19,2	0,68
Смола газификации бурого угля	23,8	40,0	22,2	8,4	29,4	0,286
Бензино-лигроиновая фракция смолы полукоксования	42,4	50,0	31,6	3,3	15,9	0,21
Фенолы легкой смолы среднетемпературного коксования черемховских углей	50,6	7,1	35,7	31,2	26,0	1,19
Смола коксования донецких углей	61,6	28,8	20,2	30,8	20,2	1,53
Фенольное сырье Донецкого фенольного завода	71,8	41,0	11,9	28,3	18,8	1,51
Смола коксования углей Кузбасса	73,4	48,6	17,2	20,7	13,5	1,53

Основное количество используемых фенола, крезолов и ксиленолов получают из жидких продуктов коксования, полукоксования и гидрогенизации бурого и каменного углей, а также из сточных вод этих производств.

Существуют следующие способы извлечения фенолов:

- экстракция едким натром из смол переработки угля;
- экстракция сульфидом натрия из фенолосодержащих масел жидких продуктов перегонки;
- экстракция водным метанолом;
- экстракция бутилацетатом или смесями эфиров высших алифатических спиртов из сточных вод (фенолосольватный способ).

Для извлечения фенолов наиболее широко применяется экстракция метанолом и его водными растворами из фракций смол коксования и полукоксования углей (схема 15.1), а также щелочная экстракция из фракций каменноугольной смолы (схема 15.2). Щелочной способ обеспечивает наиболее полное и селективное извлечение фенолов, но связан с необратимым расходом больших количеств достаточно дорогой щелочи.

Схема 15.1

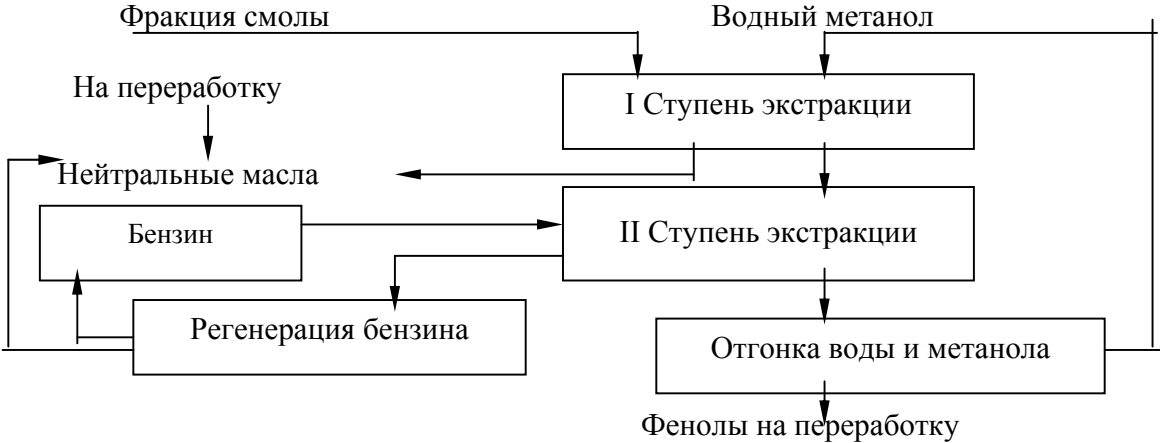
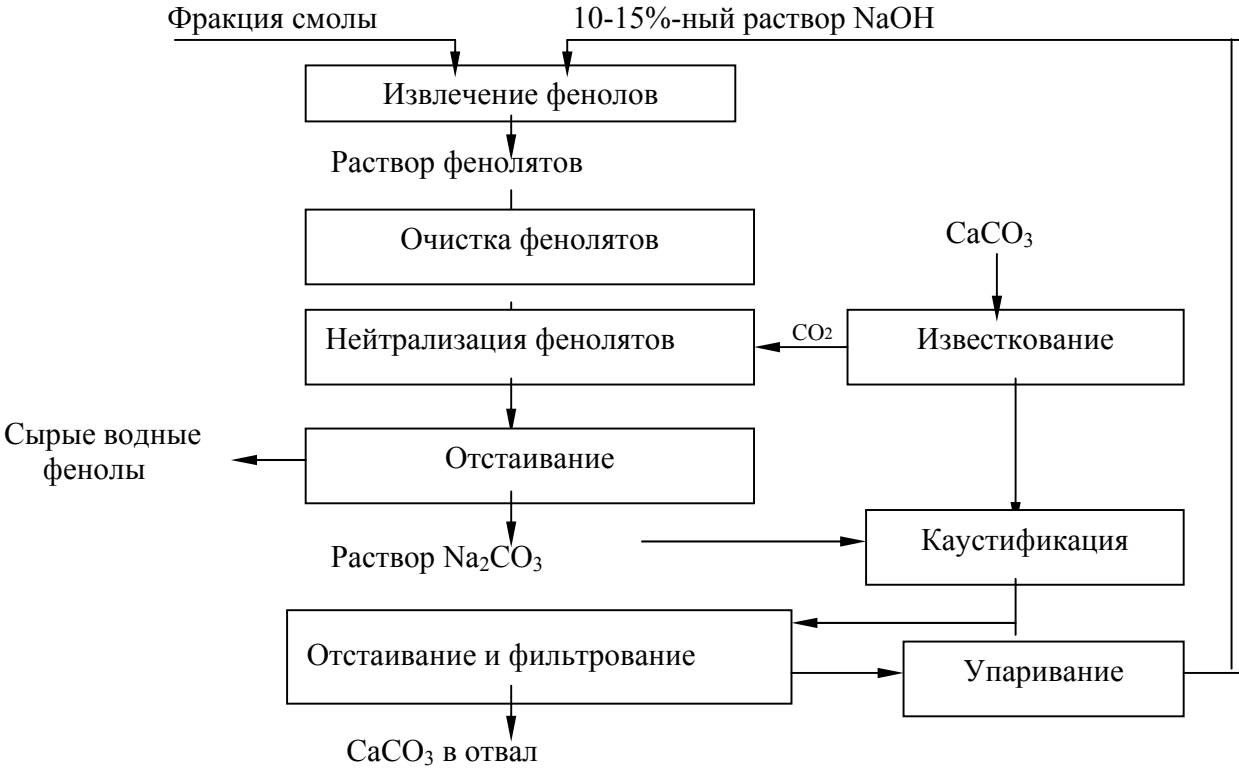


Схема 15.2



Выделение фенолов из продуктов нефтепереработки

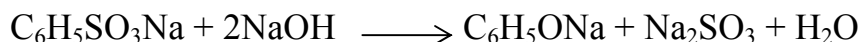
При каталитическом крекинге нефти выделяют смесь побочных продуктов – фенолы, крезолы, ксиленолы, высококипящие фенольные соединения, из которых фенол и его гомологи извлекают для дальнейшей переработки. Добавление воды к нефти приводит к увеличению выхода фенола: в присутствии 5% воды он возрастает вдвое. Повышение температуры крекинга вызывает более интенсивное фенолообразование.

Бензол в настоящее время является основным сырьем для производства фенола. В последние годы для синтеза фенола стали использовать значительно более дешевый продукт – толуол. В промышленности фенол получают следующими способами:

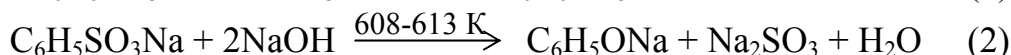
- сульфированием бензола с последующим щелочным плавлением бензолсульфокислого натрия;
- щелочным гидролизом хлорбензола (процесс фирмы "Дау Кемикал);
- модифицированным способом Рашига (процесс фирмы "Хукер Кем");
- кумольным способом (разложение пероксида кумила на ацетон и фенол);
- окислением бензола.

Синтез фенолов через сульфирование бензола

Реакция взаимодействия бензолсульфокислого натрия и едкого натра была открыта А. Вюрцем и А. Кекуле еще в 1867 г.:

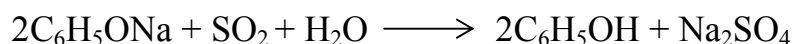


Сульфирование бензола осуществляют пропуская его через концентрированную серную кислоту при 423 К. Образующаяся бензолсульфокислота нейтрализуется сульфатом натрия, выделяющимся при щелочном плавлении, или карбонатом натрия:



Окончательную нейтрализацию проводят карбонатом кальция, причем выделяющийся CO_2 затем используют для нейтрализации раствора фенолята натрия.

Оксид серы (IV) и пары воды, образующиеся по реакции (1), служат для выделения фенола из раствора фенолята:

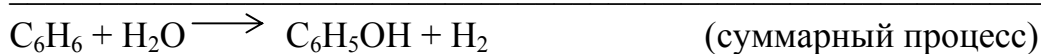
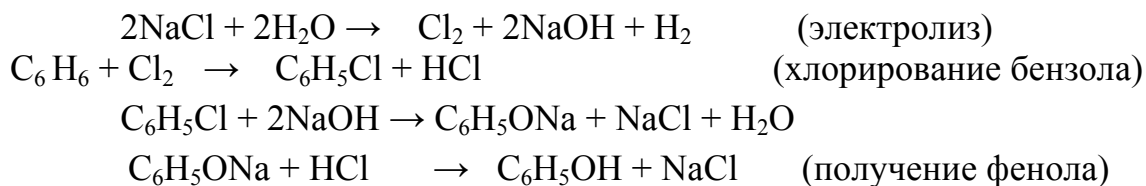


В качестве побочных продуктов образуются гидроксидифенилы, дифенилсульфон, дифениловый эфир, дифенилсульфид, карбонат натрия, гипс.

Достоинством этого способа является простое аппаратное оформление, чистота получаемого фенола, практически не содержащего серы, и высокий выход продукта – более 90%.

**Щелочной гидролиз хлорбензола
(процесс фирмы "Дау Кемикал")**

В 1872 г. Дусарт и Барди показали, что при 573 К хлорбензол разлагается водным раствором едкого натра на фенолят натрия и хлорид натрия. Позднее Эйлсворту удалось осуществить непрерывный процесс гидролиза хлорбензола водным раствором щелочи путем подачи смеси реагентов при 613-663 К через систему труб при высоком давлении. Процесс описывается следующими схемами:

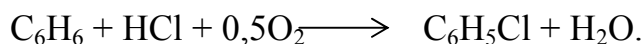


Реакцию проводят следующим образом: хлорбензол и едкий натр поступают в смеситель, в котором они интенсивно перемешиваются. После этого реагенты подают в автоклав насосами высокого давления. Реакция протекает при 613-663 К и 28,0-30,0 МПа.

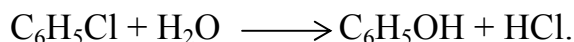
**Модифицированный способ Рашига
(процесс фирмы "Хукер Кем")**

Этот процесс проводят в две стадии.

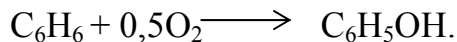
На первой стадии бензол превращается в хлорбензол путем пропускания через него хлорида водорода и воздуха в присутствии хлоридов меди и железа, являющихся катализаторами:



На второй стадии происходит омыление хлорбензола водяным паром при 773 К в присутствии кремневой кислоты:



Суммарно реакция описывается следующим уравнением:



1935-1945 гг. фирмой "Хукер Кем" был освоен промышленный метод получения фенола по способу Рашига. Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рис. 15.1.

Хлорирование бензола проводят в стальном реакторе 4 с воздушным охлаждением при 503 К. Для этого бензол нагревают до 563 К и перемешивают горячим воздухом (423 К) с соляной кислотой, нагретой до 383 К. Соотношение бензол:воздух:16,5%-ная соляная кислота составляет 10:2,18:3,05 (мас. ч.). Смесь при 783 К подают в реактор 4 для хлорирования, из которого тепло отводят с помощью воздушного охлаждения.

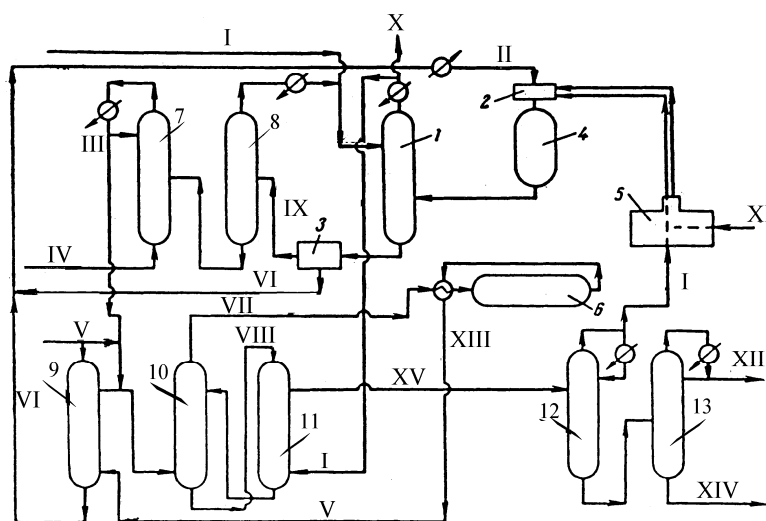


Рис. 15.1. Принципиальная технологическая схема получения фенола по способу Рашига

1 - холодильник; 2 - смеситель; 3 - разделитель; 4 - реактор хлорирования; 5 - подогреватель; 6 - гидролизный аппарат; 7-11 – аппараты очистки; 12, 13 – аппараты выделения фенола.

Потоки: I - бензол; II - соляная кислота; III - хлорбензол; IV - дихлорбензол; V - вода; VI - водный раствор HCl; VII – хлорбензол + вода; VIII – фенол + вода; IX – бензол + хлорбензол; X - отходящие газы; XI - воздух; XII - фенол; XIII – фенол + хлорбензол + вода + HCl; XIV - полифенилины

Катализатор хлорирования получают осаждением оксида алюминия из раствора алюмината натрия под воздействием солянокислого раствора $\text{CuCl}/\text{FeCl}_3$. Традиционные катализаторы, получаемые пропиткой оксида алюминия хлоридами меди и железа, здесь непригодны.

Гидролиз хлорбензола проводят водяным паром при 693 К в присутствии трифосфата кальция. Выход фенола составляет ~ 80% при степени конверсии на каждой из стадий 10-15%.

Преимуществами процесса фирмы "Хукер" по сравнению со способом Рашига является более высокая селективность, связанная с применением эффективного катализатора. Коррозия аппаратуры предотвращается использованием наряду с керамическими материалами хрома и тантала.

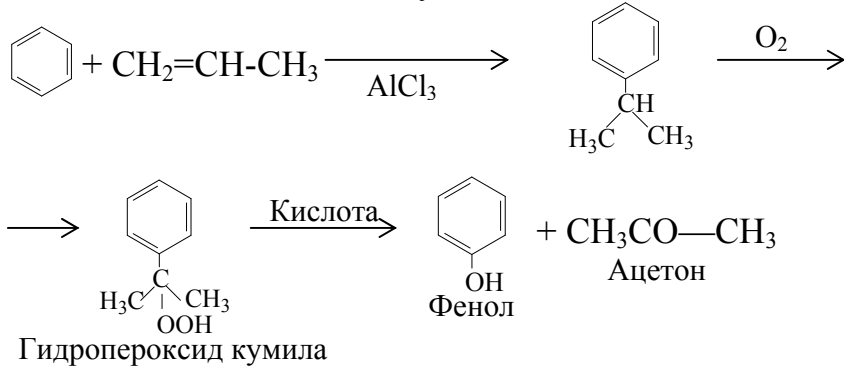
Кумольный метод

Оригинальный метод синтеза фенолов кислотным разложением гидропероксидов, получаемых окислением жирноароматических углеводородов, был открыт при исследовании получения ацетофенона из гидропероксида изопропилбензола (гидропероксид кумила) П.Г. Сергеевым, Б.Д. Кружаловым и Р.Ю. Удрисом и М.С. Немцовым в 1942 г. и реализован в г. Дзержинске в 1949 г.

Промышленное получение фенола указанным способом освоили также фирмы "Геркулес Паудер" (США) и "Дистиллерс" (Англия).

Кумольный способ производства фенола занимает в настоящее время ведущее место.

Процесс может быть описан следующей схемой:



Принципиальная технологическая схема процесса получения фенола из бензола и пропилена представлена на рис. 15.2. Процесс состоит из нескольких стадий.

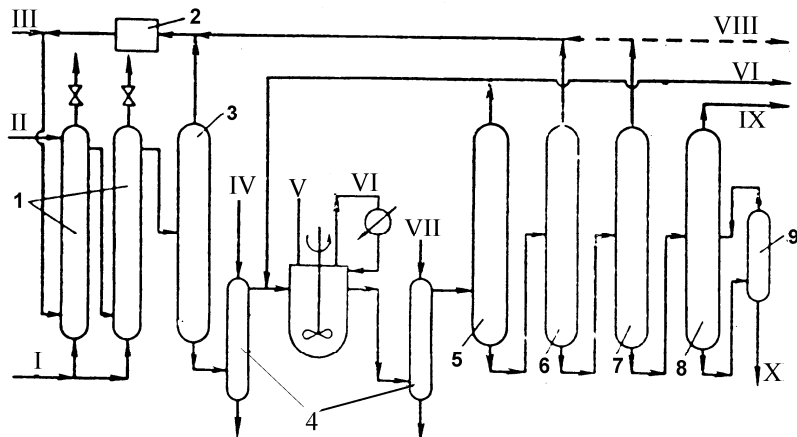
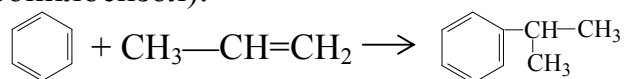


Рис. 15.2. Принципиальная технологическая схема получения фенола из кумола (бензола и пропилена)

1 - реакторы; 2 - аппарат для гидрирования; 3 - концентратор; 4 - аппарат для промывки; 5 - колонна выделения ацетона; 6 - колонна выделения кумола; 7 - колонна выделения α-метилстирола; 8 - колонна выделения фенола; 9 - разделитель.

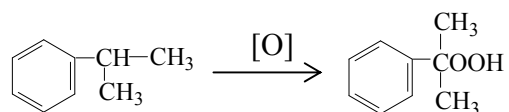
Потоки: I – воздух; II – щелочь; III – кумол; IV – вода; V – серная кислота; VI – ацетон; VII – раствор соды; VIII - α-метилстирол; IX – фенол; X – смола

На первой стадии путем алкилирования бензола пропиленом получают кумол (изопропилбензол):

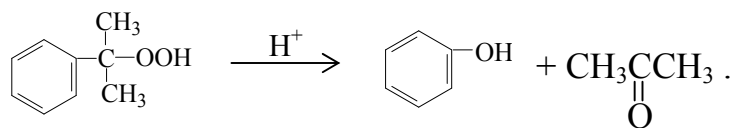


Хотя для синтеза фенола можно использовать этил-, бутил-, изопропил- и изобутилпроизводные, промышленное значение имеют пока только изопропилпроизводные.

На второй стадии полученный кумол окисляют кислородом или воздухом в достаточно стабильный гидропероксид кумила:



Далее гидропероксид кумила концентрируют, поскольку при окислении протекают процессы его распада, которые не позволяют доводить концентрацию в оксидате до значительных величин. И наконец, проводят каталитическое кислотное разложение гидропероксида кумила на фенол и ацетон:

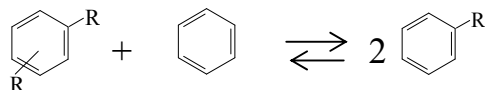


После этого реакционную массу разделяют для получения индивидуальных ацетона, фенола и выделения побочных продуктов.

Алкилирование бензола пропиленом. Алкилароматические углеводороды могут быть получены алкилированием бензола различными алкилирующими агентами: олефинами, спиртами, алкилгалогенидами. Однако спирты и алкилгалогениды как алкилирующие агенты довольно дороги и при осуществлении крупнотоннажного производства не перспективны. Поэтому в настоящее время практическое значение имеет только алкилирование олефинами.

Катализаторами процесса алкилирования служат протонные и апротонные кислоты: серная и фосфорная кислоты; фосфорная кислота, нанесенная на носитель; хлорид алюминия и фторид бора; фтороводородная кислота; цеолиты. Применение твердых катализаторов значительно упрощает подготовку сырья и особенно переработку реакционной массы: отпадает необходимость в нейтрализации и промывке. В то же время применение хлорида алюминия - наиболее распространенного в настоящее время катализатора - хотя и связано с рядом технологических трудностей (сушка сырья, образование HCl и хлоридов при промывке и нейтрализации алкилата), но позволяет обеспечить высокую селективность алкилирования

за счет обратимой реакции диспропорционирования полиалкилбензолов в присутствии бензола:



Вследствие этого при использовании хлорида алюминия не только уменьшается выход полиалкилпроизводных, но и оказывается возможным перевод в моноалкилбензолы сравнительно небольшого количества образующихся ди- и полиалкилбензолов.

В Советском Союзе наибольшее распространение получило алкилирование в присутствии AlCl_3 , в США - использование в качестве катализатора фосфорной кислоты на кизельгуре.

Алкилирование - сильно экзотермический процесс и при температурах до 473-573 К равновесие практически полностью сдвигается в сторону образования продуктов реакции.

Алкилирование ароматических углеводородов является последовательно-параллельным процессом и может протекать вплоть до образования гексазамещенных бензолов.

На рис. 15.3 представлена зависимость состава реакционной смеси от соотношения реагентов. Как видно, увеличение количества олефина сдвигает состав продуктов алкилирования в сторону образования дизамещенных бензолов. Поскольку обычно целью процесса является получение моноалкилпроизводного, используют избыток бензола и поддерживают невысокое содержание монопроизводных в реакционной массе - не более 25-35% (мол.).

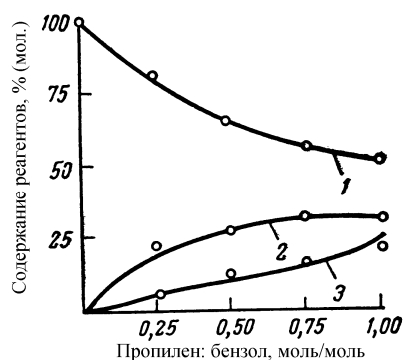


Рис. 15.3. Зависимость состава реакционной смеси, получаемой при алкилировании аренов, от соотношения реагентов

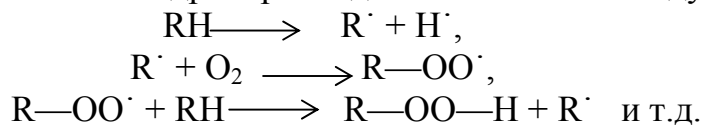
1 - бензол; 2 - моноалкилбензол; 3 - диалкилбензолы.

Окисление изопропилбензола до гидропероксида. Окисление алкилароматических углеводородов кислородом воздуха протекает по радикально-цепному механизму. По возрастанию скорости окисления углеводороды можно расположить в ряд:

первичный атом углерода < вторичный < третичный.

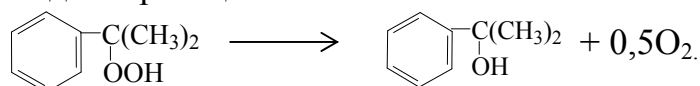
Скорость окисления по третичному атому углерода в алкилароматических углеводородах в 4 раза выше, чем по CH_3 -группе. В том же порядке увеличивается и стабильность соответствующих гидропероксидов.

Механизм образования гидропероксидов описывается следующим образом:

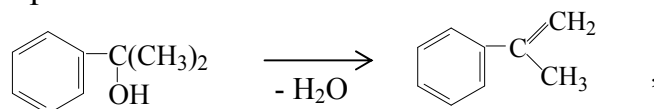


Накопление гидропероксида при окислении алкилароматических углеводородов сопровождается образованием побочных продуктов - диметилфенилкарбинола и ацетофенона.

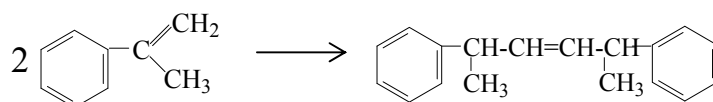
Диметилфенилкарбинол образуется при термическом разложении кумилгидропероксида по реакции



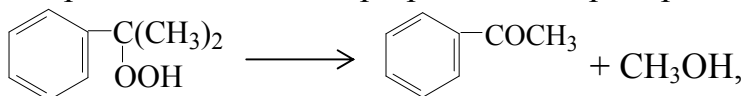
Диметилфенилкарбинол, в свою очередь, может подвергаться дегидратации с образованием α -метилстирола:



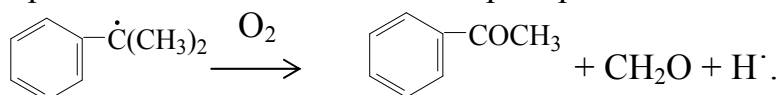
который тоже может подвергаться димеризации:



Ацетофенон может образовываться как при распаде гидропероксида:



так и при окислении параллельно с накоплением гидропероксида:



Накопление побочных продуктов, и в особенности ацетофенона, становится заметным при значительных концентрациях гидропероксида в оксидате. Побочные продукты ускоряют распад гидропероксида, и на определенной ступени скорость его распада превышает скорость образования. Поэтому окисление проводят

до относительно небольшой степени конверсии изопропилбензола: допустимая концентрация гидропероксида в оксидате не превышает 20-30%. Таким образом, при низких концентрациях гидропероксида возрастает селективность его образования. Например, при получении фенола уменьшение содержания гидропероксида в оксидате с 29 до 25% сокращает количество побочных продуктов в 2,2 раза. Концентрацию гидропероксида целесообразно поддерживать не выше 18%.

Окисление можно проводить кислородом воздуха или чистым кислородом и при атмосферном, и при повышенном давлении, однако использование кислорода или повышенного давления воздуха приводит к образованию смолистых веществ. Поэтому, как правило, окислителем служит воздух, к чистоте которого предъявляют достаточно жесткие требования, так как даже незначительные примеси в воздухе (например, оксида серы) могут ингибировать окисление.

Окисление можно проводить как при барботаже воздуха через безводный изопропилбензол, так и через эмульсию изопропилбензола в водно-щелочной среде. В обоих вариантах оформления процесса необходимо приблизить условия окисления к кинетической области путем обеспечения интенсивного барботажа окисляющего агента и тонкого диспергирования окисляемого вещества. Окисление в водно-щелочной эмульсии протекает с несколько большей скоростью, но связано со значительным увеличением объема аппаратов, поскольку объем водной фазы в 3-4 раза превышает объем окисляемого углеводорода. В качестве эмульгаторов обычно применяют стеарат натрия, а в качестве щелочного компонента – карбонат натрия. В России используют оба варианта.

При гомогенном окислении изопропилбензола процесс проводят в несколько стадий, уменьшая температуру по мере накопления гидропероксида в оксидате. Воздух подают на все ступени окисления. В качестве катализаторов используют соли и оксиды металлов, например резинат или нафтенат марганца, соли других металлов переменной валентности. Катализаторы увеличивают скорость окисления на 15-20% и позволяют понизить температуру окисления до 343-353 К. В то же время, катализаторы активируют и нежелательные процессы. Для того чтобы уменьшить этот эффект, используют малые концентрации катализаторов (тысячные доли процента), подбирают оптимальные сочетания концентрации катализатора и температуры.

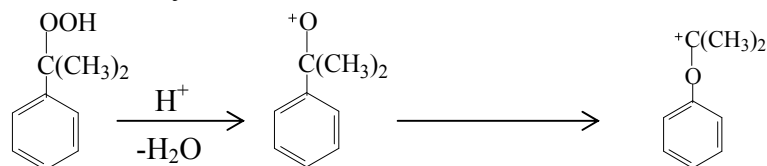
Относительная сложность управления окислением в присутствии катализаторов привела к тому, что многие промышленные схемы основываются на окислении в присутствии инициатора и добавки щелочи, но без катализатора. В качестве таких добавок применяют нестабильные органические соединения, служащие источником образования свободных радикалов (преимущественно сами гидропероксиды). В качестве щелочных добавок используют карбонат и бикарбонат натрия, едкий натр и др. Их роль заключается в нейтрализации кислых продуктов, тормозящих окисление, и в иницировании распада гидропероксида на радикалы,

участвующие в процессе окисления. Повышение температуры окисления выше 363 К нецелесообразно из-за увеличения концентрации гидропероксида. По этой же причине нежелательно возрастание pH выше 10, так как при pH 6-10 количество гидропероксида в сыром гидропероксиде составляет ~ 12%, а при pH 11-12 достигает 20-25%.

Концентрирование гидропероксидов. Разложение гидропероксида в принципе можно проводить без концентрирования – в этом случае фенолы можно выделить ректификацией или экстракцией щелочью непосредственно из реакционной массы. Однако разложение гидропероксида в присутствии большого избытка непрореагировавшего углеводорода неизбежно приведет к образованию продуктов взаимодействия с углеводородом и, в конечном счете, к большим потерям гидропероксида и увеличению выхода побочных продуктов.

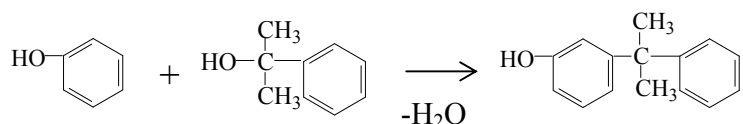
Концентрирование гидропероксида осуществляют либо удалением непрореагировавшего углеводорода дистилляцией в вакууме, либо путем химических превращений гидропероксида. Дистилляция в вакууме – наиболее простой способ концентрирования, который находит наиболее широкое применение в производстве фенола. Обычно используются двух- или трехступенчатые схемы дистилляции. В первом случае отгон углеводорода производится в системе последовательно расположенных колонн, причем последняя из них работает при остаточном давлении ~49 Па. При дистилляции главная задача – поддерживать в системе температуру не выше 373 К, чтобы уменьшить разложение гидропероксида.

При работе с гидропероксидом как в лаборатории, так и на производстве следует учитывать высокую взрывоопасность пероксидных соединений, которая возникает в связи с возможностью автоускоряющегося разложения в результате нагрева, механических воздействий, детонации. Ряд пероксидов образуют взрывоопасные смеси. Например, пероксид бензола может взорваться при перекристаллизации из хлороформа. Известны примеры аварий, вызванные образованием пероксидных соединений в простых эфирах. Низшие представители гомологических рядов органических пероксидных соединений каждого типа наиболее взрывоопасны. **Кислотное разложение гидропероксидов.** Кислотное разложение гидропероксидов протекает по следующей схеме:

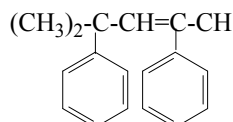


В зависимости от природы гидропероксида получают фенол и различные оксосоединения. Так, арилизопропилгидропероксиды образуют при разложении фенолы и ацетон, фенил-втор-бутилгидропероксид – фенол и метилэтилкетон; толилэтилгидропероксид – крезолы и ацетальдегид.

Выход фенолов в расчете на превращенный гидропероксид зависит от чистоты гидропероксида. При разложении гидропероксида 98-99%-й степени чистоты количественно образуются фенол и оксопроизводное. При концентрации гидропероксида 90-92% выход уменьшается до 94-97%, 87-88%-й гидропероксид дает 88-90%-й выход фенола. При разложении технического гидропероксида, содержащего побочные продукты окисления, протекают побочные реакции, снижающие выход целевого продукта. Например, при взаимодействии фенола и диметилфенилкарбинола образуется кумилфенол:



Диметилфенилкарбинол отщепляет воду с образованием α -метилстирола, который, в свою очередь, может алкилировать фенол, а также полимеризоваться, и особенно димеризоваться, с образованием линейного димера



Кроме этого, протекают реакции конденсации ацетона с образованием оксида мезитила, конденсации фенола и ацетона с образованием гидроксидифенилопропана, образование смолообразных продуктов.

Для разложения гидропероксидов применяют сильные кислоты. Слабые кислоты вызывают разложение гидропероксида только при длительном пребывании при 373-393 К и значительном расходе кислоты. В промышленности чаще применяют серную кислоту, но могут быть использованы также фенолдисульфокислота, алкилфенолсульфокислота и др.

При рассмотрении возможных вариантов технологической схемы разложения следует учитывать высокую экзотермичность этого процесса ($\Delta H=309,6$ кДж/моль гидропероксида).

Как правило, разложение гидропероксидов проводят в среде ацетона, при этом за счет его испарения отводится тепло реакции. Кислота в этом случае подается в виде раствора в ацетоне. Количество кислоты составляет 0,05-0,1% от реакционной массы, т. разл. ~ 348 К.

Общим недостатком всех технологических вариантов кислотного разложения гидропероксидов является необходимость нейтрализации реакционной массы и выведения из нее солей, чтобы исключить коррозию и выпадение осадков в ректификационной аппаратуре. При нейтрализации и промывке образуются сточные воды, содержащие фенол и соли.

Эти обстоятельства делают перспективным каталитическое разложение гидропероксида на твердых кислотах органического и неорганического происхожде-

ния. В качестве твердых катализаторов могут использоваться сильные катиониты (смолы типа КУ-2), которые разлагают гидропероксиды при 323-333 К. Однако их недостатком является быстрое уменьшение каталитической активности при относительно длительной эксплуатации в результате окислительной деструкции.

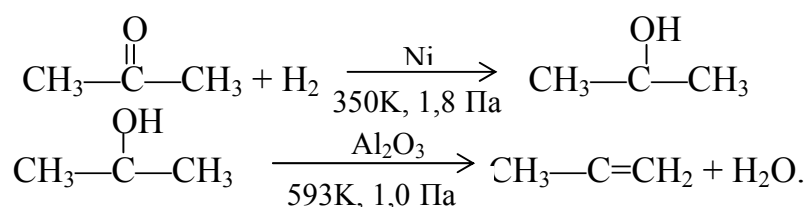
Значительно более перспективно применение в качестве катализаторов твердых неорганических кислот. Они обладают высокой устойчивостью к действию окислителей. В качестве катализаторов могут быть использованы кислые природные глины (каолин, бентонит, мориллонит и др.), алюмосиликаты, кремнецирконевые катализаторы, цирконийфосфат.

Выделение фенола из продуктов разложения гидропероксида. Реакционная масса после разложения гидропероксида представляет сложную смесь фенола, ацетона, побочных продуктов превращения гидропероксида, смолистых веществ. Ректификация продуктов кислотного разложения кумилгидропероксида проводится в системе ректификационных колонн. Кроме ацетона и фенола выделяют α -метилстирол, а фенольную смолу направляют на сжигание или переработку. Такая система очистки позволяет получить фенол высокой степени чистоты с выходом 97% от ресурсов в сырье.

Недостатки кумольного метода. Несмотря на прекрасно отлаженную технологию, кумольный метод имеет ряд недостатков. Прежде всего, это наличие взрывоопасного промежуточного соединения – гидропероксида кумила, а также многостадийность процесса. Так, при выходе целевого продукта 95% на каждой из трех стадий итоговый выход составляет лишь 86%.

Однако основным и принципиально неустранимым недостатком кумольного метода является образование в качестве побочного продукта ацетона. Это обстоятельство становится все более серьезной проблемой, поскольку ацетон не находит эквивалентного рынка сбыта. В 1990-х годах это стало особенно ощутимым после создания новых способов синтеза метилметакрилата путем окисления углеводородов C_4 , что резко сократило потребность в ацетоне.

В связи с проблемой утилизации ацетона в Японии разработана технология, предусматривающая его рецикл. С этой целью к традиционной кумольной схеме добавляют еще две стадии: гидрирование ацетона в изопропиловый спирт и дегидратация последнего в пропилен

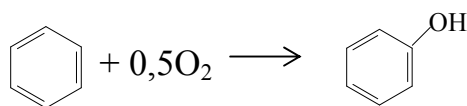


Образующийся пропилен снова возвращают на стадию алкилирования бензола. В 1992 г. фирма "Мицуи" осуществила промышленную реализацию процесса

мощностью 200 тыс. т/год по этой пятистадийной кумольной технологии. В настоящее время ведутся интенсивные исследования, ориентированные на поиск новых путей синтеза фенола, которые основывались бы на прямом окислении бензола. Работы проводятся главным образом в следующих направлениях: окисление молекулярным кислородом, окисление моноатомными донорами кислорода и сопряженное окисление.

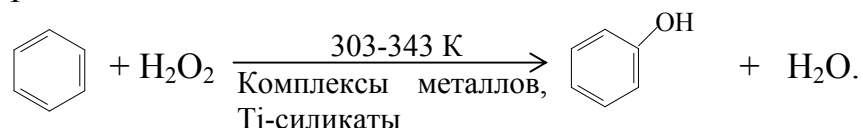
Окисление бензола

Окисление бензола молекулярным кислородом. Прямое окисление бензола кислородом представляется наиболее привлекательным способом получения фенола:



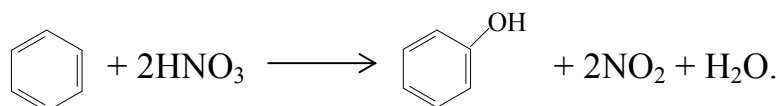
Работы по окислению бензола кислородом начались еще до того, как в 1865 г. Кекуле предложил структурную формулу бензольного цикла. С тех пор многочисленные попытки найти эффективный путь для проведения этой реакции не прекращаются.

Наиболее успешные результаты получены при применении в качестве окислителей так называемых моноатомных доноров кислорода в виде различных кислородсодержащих молекул. Из таких молекул наибольшего внимания заслуживает пероксид водорода:



Однако этот путь является мало перспективным из-за высокой стоимости пероксида водорода по сравнению со стоимостью фенола.

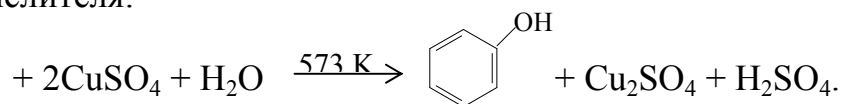
Более перспективным окислителем для бензола с практической точки зрения представляется азотная кислота, которая впервые была использована для этой цели в 1925 г. Эффективными катализаторами этой реакции являются оксидные системы на основе V_2O_5 и MoO_3 :



Окисление протекает в газовой фазе в присутствии паров воды в при 600-700 К. Степень конверсии бензола достигает 52% при селективности по фенолу

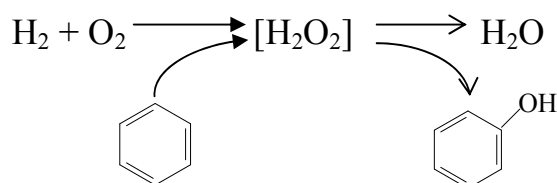
более 90%. Образующийся оксид азота (IV) может быть окислен до HNO_3 и вновь применен для окисления бензола.

Представляет интерес способ окисления бензола сульфатом двухвалентной меди в качестве окислителя:



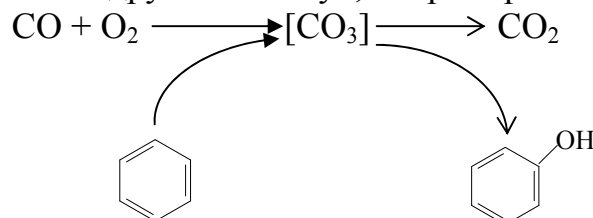
Реакция протекает за счет восстановления Cu^{2+} в Cu^+ или даже в Cu^0 .

Интересным способом окисления бензола и других углеводородов является использование пероксида водорода, образующегося в реакционной системе *in situ*. Применение пероксида по мере его образования из H_2 и O_2 позволяет значительно увеличить селективность его использования. Это типичный пример сопряженного процесса:

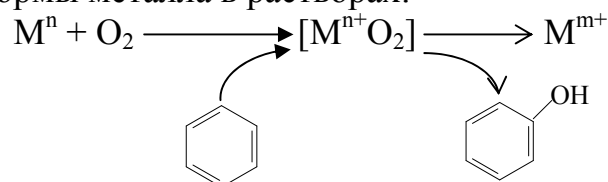


В данном случае первичной реакцией является окисление водорода в H_2O через промежуточное образование H_2O_2 , а вторичной – окисление бензола в фенол.

Помимо окисления водорода в качестве первичной реакции может выступать процесс окисления других молекул, например монооксида углерода:

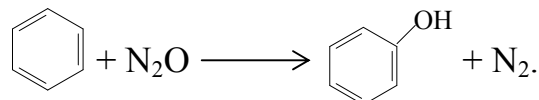


Сопряженный процесс может проводиться в сочетании с окислением восстановленной формы металла в растворах:



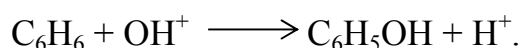
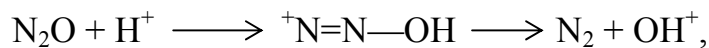
Реакция окисления бензола в фенол, вероятно, является рекордсменом по разнообразию подходов, количеству испытанных каталитических систем, а также по объему усилий, предпринимаемых исследователями для осуществления этой реакции.

Окисление бензола оксидом азота (I) в присутствии цеолитных катализаторов. В 1983 г. Ивамото с сотр. впервые использовал оксид азота (I) для окисления бензола в фенол:



При температуре 850 К и добавлении в реакционную смесь 30% воды селективность по фенолу на нанесенных ванадиевых катализаторах достигала 71% при конверсии бензола 10%. Наилучшими катализаторами этой реакции являются цеолиты ZSM-5, на которых реакция протекает при значительно более низкой температуре и при селективности по фенолу приближающейся к 100%.

Высокая каталитическая активность цеолитов в этой реакции объясняется способностью протонировать молекулы оксида азота (I) с образованием гидроксидионов, которые далее атакуют молекулу бензола:



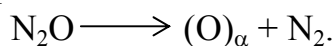
Как показано в табл. 15.2, оксид азота (I) в случае первого катализатора является гораздо более эффективным окислителем, чем кислород. Столь сильное влияние природы окислителя связано с существенным изменением в состоянии поверхностного кислорода. Разложение N_2O протекает на активных центрах цеолита с образованием новой формы поверхностного кислорода, условно названной α -кислородом.

Таблица 15.2

Параметры реакции окисления бензола оксидом азота (I) и молекулярным кислородом на Fe-содержащих катализаторах

Катализатор	Окислитель	T, К	Степень конверсии, %	Селективность (в расчете на фенол), %
FeZSM-5	N_2O	623	27,0	99,0
	O_2	773	0,3	0
Fe_2O_3	N_2O	623	5,5	0
	O_2	623	24,5	0

В низкотемпературной области реакция образования α -кислорода носит стехиометрический характер:



На рис. 15.4 приведена кинетическая кривая низкотемпературного разложения N_2O в статической установке.

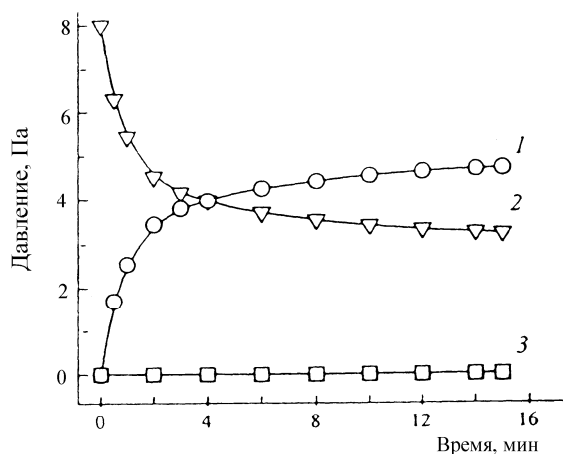


Рис. 15.4. Изменение парциального давления N_2 (1), N_2O (2) и O_2 (3) при разложении оксида азота (I) на цеолите FeZSM-5 при 523 К

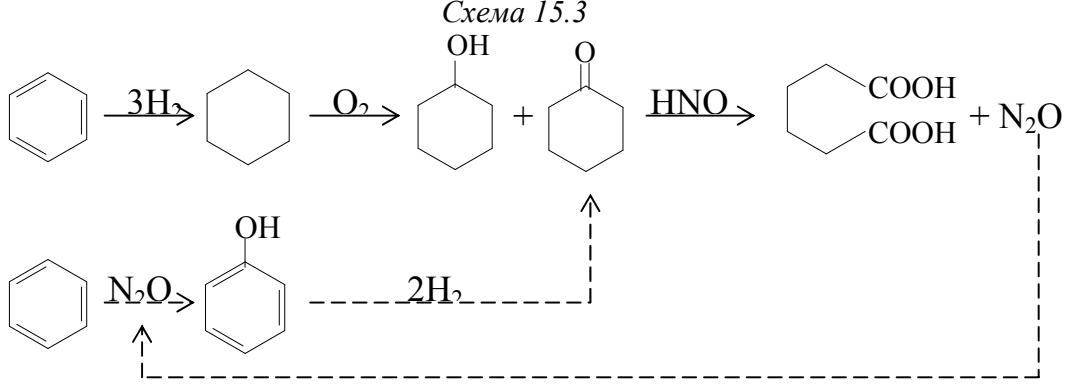
Видно, что протекание реакции сопровождается выделением в газовую фазу только N_2 , тогда как образующийся кислород заполняет каталитические центры и остается полностью связанным на поверхности. До температуры 600 К α -кислород термически устойчив. Выше этой температуры он необратимо десорбируется в газовую фазу и реакция разложения N_2O приобретает характер обычного каталитического процесса.

Процесс получения фенола окислением бензола закисью азота (I) разработан совместно Институтом катализа Сибирского отделения Российской Академии Наук совместно с американской фирмой "Монсанто", которая принадлежит к числу крупнейших в мире производителей адипиновой кислоты (полупродукт для синтеза полиамида-6,6), что в значительной мере и определило ее первоначальный интерес к новому процессу получения фенола.

Схема получения адипиновой кислоты (схема 15.3) включает следующие стадии: гидрирование бензола в циклогексан, окисление циклогексана кислородом воздуха в смесь циклогексанола и циклогексанона и, наконец, дальнейшее окисление этой смеси в адипиновую кислоту с помощью азотной кислоты. На последней стадии выделяется большое количество отходов оксида азота (I), который образуется (в мольном соотношении 1:1) одновременно с адипиновой кислотой. Поэтому идея использования таких отходов для окисления бензола в фенол как стадии в модифицированной схеме получения адипиновой кислоты является привлекательной.

Оксид азота (I) уже не рассматривается как безобидный "веселящий газ". Он обладает сильным парниковым эффектом, который (в расчете на г/моль) в 160 раз превосходит эффект CO_2 , главного "парникового газа". Кроме того, имея большое

время жизни, N₂O достигает верхних слоев атмосферы, где способствует разрушению озонового слоя Земли.



Примечание. Обычная схема – сплошные стрелки, модифицированная – штриховые.

В процессе получения фенола окислением бензола оксидом азота (I) используют железосодержащие цеолиты ZSM-5. Ниже приведены типичные технологические показатели процесса на пилотном заводе, построенном в г. Пенсакола (США).

T, K	673-723
Время контакта, с	1-2
Степень превращения, % (мол.):	
бензола в фенол	97-98
бензола в СО	0,2-0,3
бензола в двухатомные фенолы	1
N ₂ O в фенол	85
Производительность катализатора в расчете на фенол, кг/кг(кат.)·ч	0,4

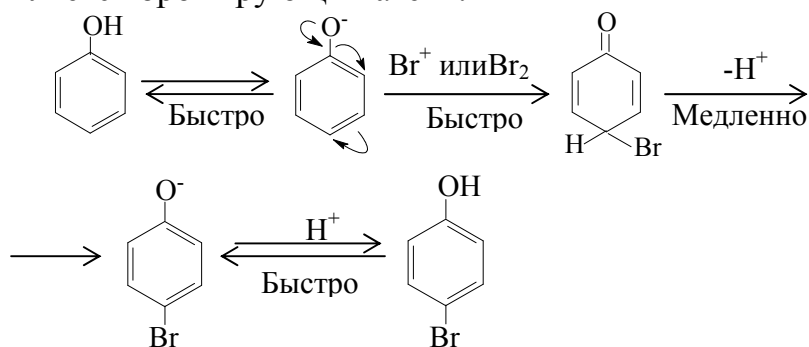
Таким образом, вместо расходования средств на нейтрализацию оксида азота (I) в новом процессе его используют как ценное химическое сырье. По результатам пилотных испытаний фирмой принято решение о строительстве крупного промышленного завода мощностью 140 тыс. т фенола/год.

15.1.2. Получение бромфенолов и их производных – антипиренов

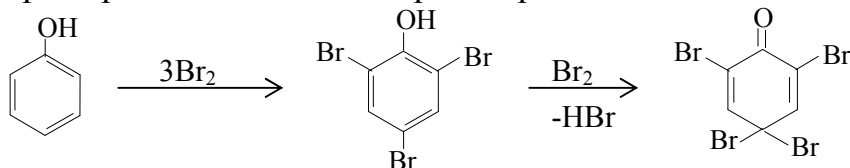
Несмотря на успехи, достигнутые в создании трудносгораемых пластиков, проблема пожароопасности полимерных материалов остается актуальной. Удельный вес галогенсодержащих соединений в общем объеме потребляемых в мире антипиренов довольно высок и непрерывно возрастает. Около трети производимого брома используется для производства огнестойких материалов и антипиренов. Практическое значение нашли одно- и двухатомные фенолы с различной степенью

бромирования. К числу самых многотоннажных продуктов относятся бромированный бисфенол А, а также 2,4,6-трибром- и пентабромфенолы.

Фенолы являются довольно реакционноспособными соединениями и в большинстве случаев их бромирование не вызывает затруднений. Бромирование фенолов в воде протекает через арилоксидный анион, который протонируется и бромится. Медленной стадией процесса является конечная стадия отщепления протона. Промежуточный аддукт образуется быстро и обратимо, как только в растворе появляется бромлирующий агент:

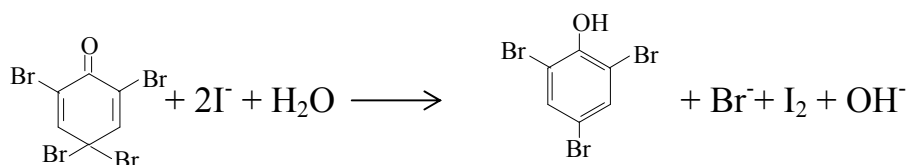


Бромирование избытком брома проходит по схеме

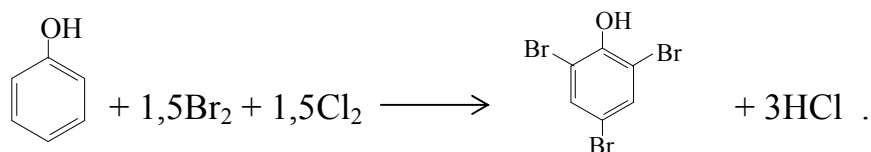


Естественно, что при получении 2,4,6-трибромфенола как конечного продукта в водной среде большой избыток брома недопустим. Тетрабромфенол является бромлирующим агентом ароматических соединений. Он может также восстанавливаться 1%-ным раствором KI в присутствии 20%-го HCl до 2,4,6-трибромфенола. В связи с этим сначала ведут бромирование избытком брома, затем добавляют иодид калия и оттитровывают выделившийся иод.

Тетрабромфенол (в хиноидной форме) отдает при этом четвертый атом брома и переходит в 2,4,6-трибромфенол:

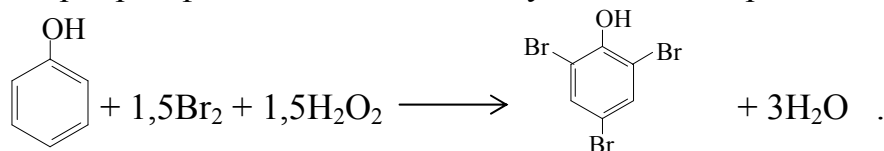


Промышленный метод получения 2,4,6-триброфенола и дибромрезорцина основывается на окислительном бромировании фенола в присутствии хлора:



Основным бромлирующим средством в промышленности является молекулярный бром или молекулярный бром в смеси с молекулярным хлором. Хлор вводят потому, что бром - дефицитное сырье. В отсутствие хлора улавливание выделяющегося HBr и его утилизация в виде бромоводородной кислоты не решают проблемы, так как потребность в этой кислоте не велика. Эффективным решением данной задачи является применение окислителей для перевода бромида водорода в бром. В качестве окислителя в процессах бромирования фенолов обычно используют пероксид водорода.

2,4,6-Трибромфенол может быть получен таким образом:



Выход целевого продукта достигает 85% при селективности ~ 90%.

15.2. МОНОМЕРЫ ДЛЯ КАРБАМИДО-АЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Карбамидо-альдегидные полимеры (мочевино-формальдегидные олигомеры, смолы) - синтетические термореактивные продукты поликонденсации карбамида с формальдегидом. Эти полимеры образуются в результате поликонденсации первичных продуктов присоединения карбамида и формальдегида - метилкарбамидов $\text{H}_2\text{NCONHCH}_2\text{OH}$ и $\text{CO}(\text{NHCH}_2\text{OH})_2$ - друг с другом, карбамидом и формальдегидом и содержат повторяющуюся группу —NH—C(O)—NH— .

Карбамидо-формальдегидные полимеры - смесь олигомеров различной молекулярной массы линейного, разветвленного или циклоцепного строения, содержащих реакционноспособные NH_2 и OH -группы. Получают и применяют карбамидо-формальдегидные олигомеры в виде водных растворов (преимущественно 40-70%-х) и порошков. Твердые сетчатые олигомеры бесцветны, светостойки, устойчивы в органических растворителях и маслах, легко окрашиваются. Однако они характеризуются пониженной водостойкостью, хрупкостью, низкой устойчивостью к деструктивным воздействиям, выделением свободного формальде-

гида. Для устранения этих недостатков олигомеры либо модифицируют при синтезе путем замены части карбамида на модифицирующий агент, либо модифицируют уже готовый олигомер, например путем частичной этерификации метилольных групп.

Карбамидо-формальдегидные олигомеры используют для производства карбамидо-формальдегидных пенопластов – заливочных теплоизоляционных материалов. Для этих целей олигомеры получают при мольном соотношении карбамид:формальдегид, равном 1:(1,3-1,7). Карбамидо-формальдегидные пенопласты применяют в строительстве: жидкой пеной заполняют полые стены из кирпича или других материалов при постройке и ремонте зданий. Пенопласты используют также для защиты овощей от промерзания в буртах, для закрепления песчаных почв, откосов и отвалов, как средство защиты растений от мороза, иногда для защиты почвы от промерзания.

Карбамидо-формальдегидные олигомеры применяют в основном как связующие в производстве древесностружечных плит и аминопластов, как основу клеев в производстве фанеры и древесных конструкций. Их используют также в производстве декоративных бумажно-слоистых пластиков, влагостойкой бумаги, в текстильной промышленности для аппретирования тканей с целью придания им несминаемости. Карбамидо-формальдегидные смолы, модифицированные бутанолом, используют для получения карбамидо-алкидных лакокрасочных материалов. Полиметилкарбамид – аморфный или кристаллический нерастворимый порошкообразный продукт белого цвета, образующийся при взаимодействии карбамида и формальдегида при мольном соотношении 1:1, - используется в качестве пигмента в производстве бумаги, добавки для эластомеров, адсорбента масел и органических продуктов.

15.2.1. Получение карбамида

Карбамид (диамид угольной кислоты, мочевины) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ представляет собой бесцветные кристаллы без запаха, растворяется в воде (51,8 г в 100 г воды при 293 К), в этаноле (5,4) и других спиртах (в меньших количествах).

Взаимодействие карбамида с формальдегидом в соотношении менее 1:1 (моли) приводит к образованию карбамидо-формальдегидных смол. Этими смолами покрывают дерево, керамику, металлы и пр. При изготовлении лаков продукты конденсации пластифицируют полиэфирами.

При получении карбамидо-формальдегидных смол клеевого назначения применяют полигликоли, фуриловый спирт или фурфурол совместно с метанолом или этанолом.

Карбамидо-формальдегидные смолы широко используют для получения литевых аминопластов. При этом в качестве наполнителей применяют волокнистые материалы, например стеклянную вату. Использование в качестве наполнителей гипса и каолина в присутствии некоторого количества волокнистых

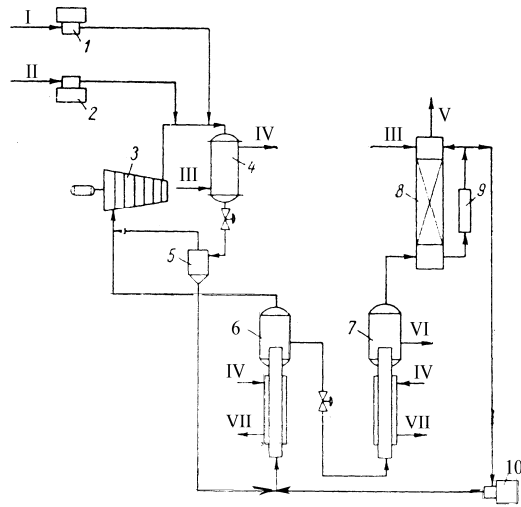


Рис. 15.5. Принципиальная технологическая схема процесса получения карбамида с полным рециклом горячих газов (процесс фирмы "Хемико")

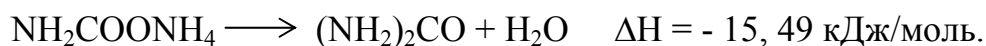
1 – компрессор для CO_2 ; 2 – компрессор для NH_3 ; 3 – циркуляционный турбокомпрессор для газовой смеси; 4 – реактор-теплообменник; 5 – сепаратор; 6 и 7 – аппараты для разложения карбамата 1-й и 2-й ступени; 8 – скруббер; 9 – холодильник; 10 – циркуляционный насос. Потoki: I – CO_2 ; II – NH_3 ; III – вода; IV – пар; V – инертные газы; VI – карбамид; VII – конденсат

материалов позволяет получать аминопласты с хорошими механическими свойствами. Положительными качествами аминопластов являются стойкость к окислению, стабильность светлой окраски при кратковременном пребывании в пресс-формах до 442 К, нерастворимость в органических полярных и неполярных растворителях, хорошая теплопроводность и прочность. Однако аминопласты разрушаются под воздействием горячей, особенно кипящей воды, а также кислот и щелочей.

Карбамид применяют также в качестве концентрированного азотного удобрения, заменителя естественного белка в кормах для жвачных животных и в этом качестве был известен уже давно.

Карбамид впервые был синтезирован Ф. Вёлером в 1818 г. из цианата аммония; это был первый синтез продукта животного происхождения из неорганического вещества. Позднее были разработаны и другие лабораторные методы синтеза карбамида. Одним из первых промышленных методов получения карбамида является метод на основе цианамиды кальция.

В настоящее время в промышленности карбамид получают по реакции Базарова, который в 1868 г. установил, что при нагревании карбамата аммония в запаянной трубке происходит образование карбамида. Он предложил получать карбамид из аммиака и диоксида углерода:



Процесс проводят при 453-503 К и давлении 12-25 МПа. Реакция протекает через образование аммонийных солей угольной кислоты.

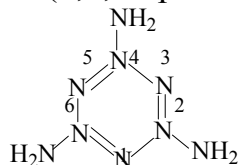
Все известные в настоящее время схемы производства карбамида из аммиака и диоксида углерода различаются главным образом способом рекуперации непрореагировавших веществ.

На рис 15.5 представлена принципиальная технологическая схема процесса получения карбамида фирмы "Хемико" (США).

Газообразные аммиак и диоксид углерода сжимаются компрессорами 1 и 2 до давления синтеза и смешиваются с горячим циркуляционным газовым потоком, подаваемым компрессором 3. Газовая смесь нагревается до 465-540 К, направляется в реактор-теплообменник 4, в котором происходит образование карбамида. Газовая фаза из аппарата для разложения карбамата аммония поступает в скруббер с насадкой 8, где раствором, циркулирующим через холодильник 9, поглощаются аммиак и диоксид углерода.

15.2.2. Получение меламина

Меламин (2,4,6-триамино-1,3,5-триазин, триамид циануровой кислоты) –

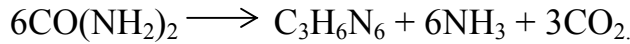


бесцветные кристаллы, темп. пл. 637 К, не растворяется в органических растворителях, растворяется в воде.

Меламин является ценным химическим соединением, которое применяют для получения меламино-формальдегидных полимеров, обладающих высокой механической прочностью, стойкостью в горячей воде и органических растворителях, малой электропроводностью и высокой термостойкостью. Продукты, синтезируемые на основе меламино-формальдегидных полимеров, используют в различных отраслях промышленности: в электротехнической - для изготовления изоляторов, в текстильной – для производства безусадочных и не мнущихся тка-

ней и для придания им блеска, в бумажной – для получения водонепроницаемой бумаги, в мебельной – для изготовления лаков, клеев, а также для приготовления дубителей, ионообменных смол, дезинфицирующих веществ, медицинских препаратов, негорючих составов и др.

Меламин образуется из карбамида по реакции



Реакция протекает при ~ 600 К с образованием в качестве промежуточного продукта циануровой кислоты. Зависимость равновесного выхода меламина от давления и температуры показана на рис. 15.6. Как видно из рисунка, с возрастанием давления при постоянной температуре выход меламина уменьшается, так как равновесие реакции смещается в сторону образования карбамида. Наоборот, при повышении температуры и постоянном давлении выход меламина увеличивается. В зависимости от условий реакции можно добиться выхода меламина более 95%.

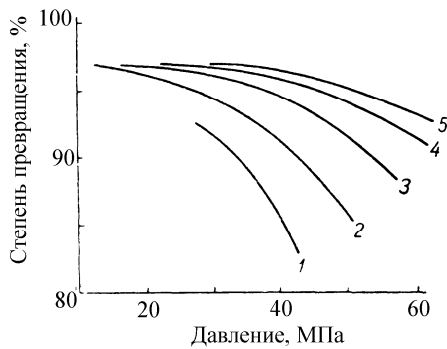
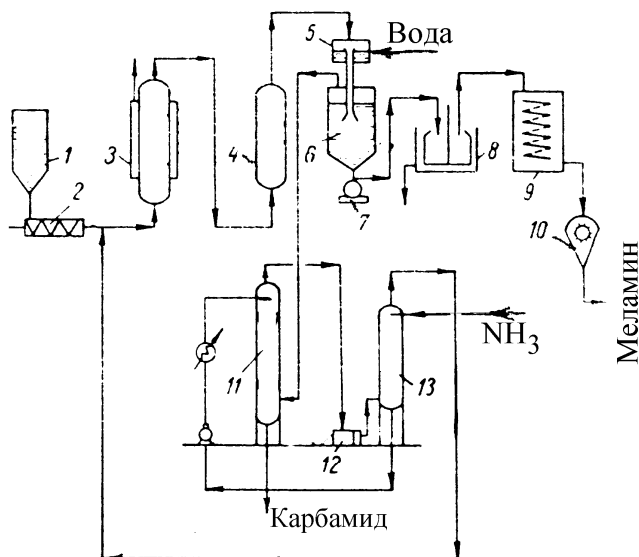


Рис. 15.6. Зависимость равновесного выхода меламина от давления и температуры
Т, К: 1 – 598; 2 – 623; 3 – 648; 4 – 673; 5 – 698

Существует несколько различных технологических схем процесса получения меламина. Принципиальная технологическая схема процесса получения меламина при атмосферном давлении приведена на рис. 15.7.



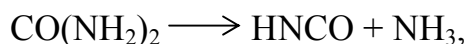
при атмосферном давлении приведена на рис. 15.7.

Рис.15.7.Принципиальная технологическая схема получения меламина при атмосферном давлении

1 – бункер для карбамида; 2 – шнековый питатель; 3 – реактор с наружным обогревом; 4 – дополнительный реактор; 5, 6 – конденсаторы-сепараторы; 7 – насос; 8 – центрифуга; 9 – сушилка; 10 – дробилка; 11 – скруббер; 12 – компрессор; 13 – колонна для осушки паров NH₃.

Потоки: I-вода; II- NH₃; III –меламин; IV- карбамид

По этой технологии синтез проводится в газовой фазе на катализаторе с последующим быстрым выделением меламина при охлаждении газов. Вначале при сильном нагревании карбамид превращается в циановую кислоту, которая затем, отщепляя диоксид углерода, образует меламин:

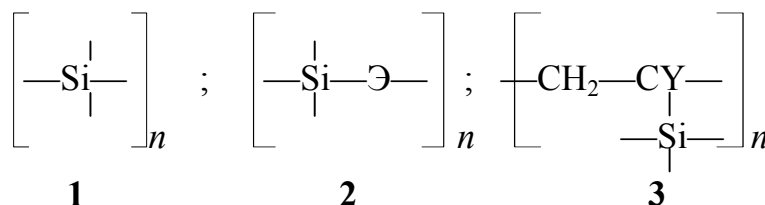


Карбамид из бункера 1 шнеком 2 подается в реактор 3 с внешним подогревом, в котором при ~600 К он разлагается в "кипящем слое" с образованием циановой кислоты и аммиака. Образовавшаяся смесь паров циановой кислоты и аммиака направляется в реактор 4, в котором происходит образование меламина. Выход меламина составляет 95%. Меламин вследствие быстрого охлаждения выпадает в осадок в конденсаторе 5 и далее через сепаратор 6 и центрифугу 8 направляется на сушку и упаковку.

Глава 16

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ

Кремнийорганические мономеры – соединения, содержащие в молекуле один или несколько атомов кремния и способные превращаться в олигомеры или полимеры. В зависимости от природы основной цепи различают гомоцепные (1), гетероцепные (2) и карбоцепные (3) кремнийорганические полимеры

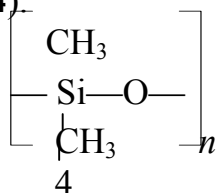


где Y = H, Alk; Э = N, S.

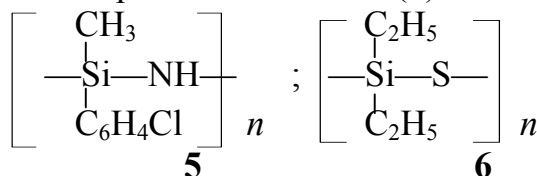
Атом кремния, как и атом углерода, способен участвовать в образовании длинных цепных молекул. В гомологическом ряду силанов $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ значение n не превышает 10, поскольку полисиланы химически неустойчивы. Органические производные полисиланов образуют более длинные и стабильные цепи – полиорганосиланы $(\text{—R}_2\text{Si—})_n$. Значение n , например для полидигексилсилана, может превышать несколько миллионов.

Полиорганосиланы получают взаимодействием диорганодихлорсиланов со щелочными металлами по реакции Вюрца. Полидиметилсилан находит применение в производстве поликарбосиланов. Другие полиорганосиланы используют как инициаторы радикальных реакций, вулканизирующие агенты, фото- и электроно-резисты.

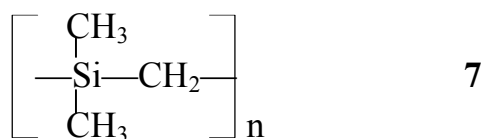
Кремнийорганические полимеры, основные цепи которых построены из чередующихся атомов кремния и кислорода, называются полиорганосилоксанами, например полидиметилсилоксан (4).



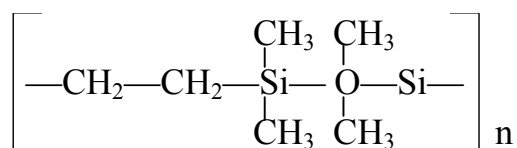
Кремнийорганические полимеры, в основных цепях которых чередуются атомы кремния и азота или кремния и серы, называют соответственно полиорганосилазанами (5) и полиорганосилтианами (6):



В том случае, если основные цепи состоят из чередующихся атомов кремния и углерода, например полидиметилсилметилен, полимеры называют поликарбосиланами (7):

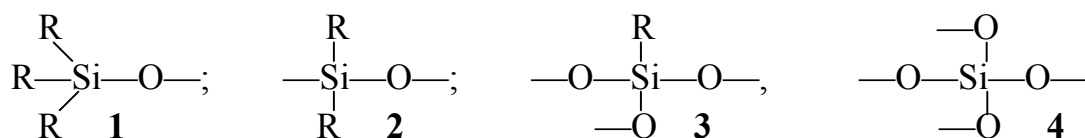


Известны также полисилоксаноалкилены, например политетраметилдислоксаноэтилен (8):



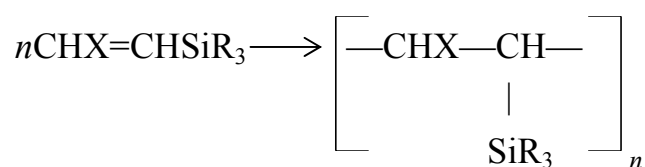
8

Из всех кремнийорганических полимеров наиболее изучены полиорганосилоксаны. Как и другие полимеры, полиорганосилоксаны могут быть линейными, разветвленными, трехмерными и лестничными в зависимости от типа звеньев:



Кремнийорганические полимеры, включающие звенья **2**, макромолекулы которых содержат звенья **1** в качестве концевых групп, как правило являются кремнийорганическими жидкостями.

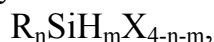
Из карбоцепных кремнийорганических полимеров наиболее известны поливинилтриорганосиланы, получаемые радикальной полимеризацией соответствующих мономеров:



Поливинилтриметилсилан и политриметилсилилпропен образуют эластичные пленки, обладающие высокой газо- и паропроницаемостью.

Основное применение низкомолекулярных кремнийорганических соединений – синтез кремнийорганических полимеров.Mono- и бифункциональные кремнийорганические соединения используют в производстве кремнийорганических жидкостей. Такие соединения применяют также для получения кремнийорганических каучуков. Ди-, три- и тетракремнийорганические соединения используют в производстве смол и лаков.

В промышленности производят кремнийорганические мономеры широкого спектра, имеющие общую формулу



где R - органический заместитель (CH₃, C₂H₅, C₆H₅, CH₂=CH и т.д. или его производные, например —CH₂Cl, —C₆H₃Cl₂, —(CH₂)_n—CN, —(CH₂)_n—NH₂); X - функциональная группа (Cl, F, Br, OCH₃, OC₂H₅, OCOCH₃ и др.).

Как правило, кремний имеет степень окисления +4, поэтому сумма (n+m) не может быть более 4. При n = 4 общая формула приобретает вид SiR₄, т.е. тетраорганосилан; если R представляет собой фенильный радикал C₆H₅, то имеем тетрафенилсилан. Соответственно известны также диметилхлорсилан (CH₃)₂SiHCl и диметилдихлорсилан (CH₃)₂SiCl₂.

16.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

Наибольшее распространение в промышленности получили следующие способы синтеза кремнийорганических мономеров:

- синтез с использованием магнийорганических соединений;
- взаимодействие органогалогенидов с кремнием в присутствии катализаторов (прямой синтез);
- синтез путем замещения атомов водорода, связанных с кремнием, органическими радикалами (дегидроконденсация);
- взаимодействие органогалогенида с гидрохлорсиланом при высокой температуре (термическая конденсация);
- получение мономерных соединений по реакциям гидросилилирования.

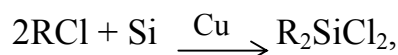
16.1.1. Магнийорганический синтез

Взаимодействие магнийорганического соединения, приготовленного из соответствующего галогенпроизводного и металлического магния, с тетрахлоридом кремния, органохлорсиланами или алкоксисиланами осуществляется в эфирах или в углеводородных растворителях (бензоле, толуоле, ксилоле) и сопровождается большим тепловыделением.

Хотя реакция имеет очень низкую селективность, она сохраняет промышленное значение для получения смешанных диорганодихлорсиланов, т.е. соединений, содержащих различные R у атома кремния.

16.1.2. Прямой синтез

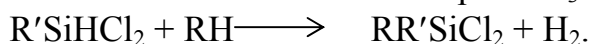
Прямой синтез органохлорсиланов заключается во взаимодействии органохлоридов при повышенных температурах с металлическим кремнием в присутствии катализатора – металлической меди:



По этому способу получают базовые органохлорсиланы, такие как $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$, $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ и др. Прямой синтез имеет важное промышленное значение.

16.1.3. Дегидроконденсация кремнийгидридов с углеводородами

Реакция дегидроконденсации кремнийгидридов с углеводородами протекает под давлением в присутствии в качестве катализатора BCl_3 :

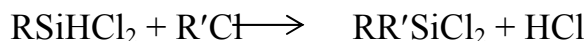


По этому методу в промышленности получают метилфенилдихлорсилан, винилтрихлорсилан, метилвинилдихлорсилан и другие подобные продукты.

Как и при прямом синтезе, основной процесс сопровождается многими побочными реакциями, связанными главным образом с диспропорционированием органохлорсилана и последующими реакциями дегидроконденсации.

16.1.4. Конденсация кремнийгидридов с галогенпроизводными

Реакция получения диорганодихлорсиланов конденсацией кремнийгидридов с галогенпроизводными

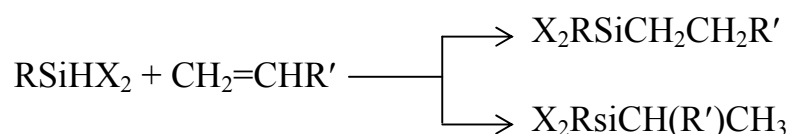


протекает в отсутствие катализатора при пропускании смеси паров реагирующих веществ через полый реактор при температуре ~ 873 К. Процесс не отличается высокой избирательностью, т.е. сопровождается побочными реакциями.

В промышленности процессы термической конденсации применяют для получения фенилтрихлорсилана при 823-903 К и времени контакта 30 с, винилтрихлорсилана и метилвинилдихлорсилана при 823-843 К и времени контакта 28-30 с.

16.1.5 Гидросилилирование

Гидросилилирование – присоединение кремнийгидридов к ненасыщенным соединениям - является удобным и эффективным методом синтеза разнообразных кремнийорганических соединений, в том числе и дигалогенпроизводных, применяемых в синтезе каучуков. Реакция присоединения



может протекать в весьма мягких условиях при использовании катализаторов или инициаторов. Таким путем получают γ -трифторпропилметилдихлорсилан за счет присоединения метилдихлорсилана к γ -трифторпропену в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или термическим путем, а также β -цианэтилметилдихлорсилан из метилдихлорсилана и акрилонитрила и другие кремнийорганические мономеры.

Реакции гидросилилирования отличаются довольно высокой селективностью по сравнению с описанными выше способами получения кремнийорганических мономеров. Тем не менее, и при гидросилилировании протекают побочные процессы, связанные с диспропорционированием и изомеризацией исходных и конечных веществ. Поэтому мономеры, предназначенные для синтеза каучуков, подлежат тщательной очистке.

16.2. ОРГАНОХЛОРСИЛАНЫ

Полимерные соединения с силоксановыми группировками (масла, смазки, каучуки, пасты, пропитывающие составы, покрытия и др.) по значению и объему занимают лидирующие позиции среди кремнийорганических соединений и используются во многих отраслях промышленности. Основным источником получения полисилоксанов являются органохлорсиланы $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$, промышленное производство которых основано на реакции алкил- или арилхлоридов с элементарным кремнием в присутствии катализатора. Эта реакция, названная прямым синтезом, была открыта Ю. Роховым в 1941 г.

Некоторые свойства наиболее распространенных хлор- и этоксисиланов приведены в табл. 16.1.

Таблица 16.1
Свойства кремнийорганических мономеров

Мономер	Т. пл., К	Т. кип., К	d_4^n	n_D^{20}
Тетрахлорид кремния SiCl_4	203	330,6	1,4810	1,4126
Трихлорсилан HSiCl_3	145	304,8	1,3417	1,4020
Метилтрихлорсилан CH_3SiCl_3	183	339,1	1,2750	1,4110
Диметилдихлорсилан $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	187	345	1,0637	1,4055
Триметилхлорсилан $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	233	330,7	0,8580	1,3885
Метилдихлорсилан $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	180,5	314	1,1047	1,4222
Диметилхлорсилан $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$	162	309	0,8874	1,3845
Этилтрихлорсилан $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$	167,4	373,5	1,2373	1,4256

<i>Диэтилдихлорсилан (C₂H₅)₂SiCl₂</i>	176,5	402	1,0504	1,4309
Этилдихлорсилан C ₂ H ₅ SiHCl ₂	166	348,4	1,0926	1,4129
Диэтилхлорсилан (C ₂ H ₅) ₂ SiHCl	130	372,7	0,8895	1,4152
Винилтрихлорсилан CH ₂ =CHSiCl ₃	-	365,5	1,2426	1,4295
<i>Винилметилдихлорсилан (CH₂=CH)CH₃SiCl₂</i>	-	365,5-366	1,0868	1,4270
Фенилтрихлорсилан C ₆ H ₅ SiCl ₃	-	474,5	1,3240	1,5247
<i>Дифенилдихлорсилан (C₆H₅)₂SiCl₂</i>	-	577	1,2216	1,5819
Трифенилхлорсилан(C ₆ H ₅) ₃ SiCl	367-368	651	-	-
Фенилдихлорсилан C ₆ H ₅ SiHCl ₂	-	455	1,2115	1,5257
Метилфенилдихлорсилан C ₆ H ₅ CH ₃ SiCl ₂	-	478,5	1,1866	1,5180
Диметилфенилхлорсилан C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ SiCl	-	466,5	1,0320	1,5082
Метилдифенилхлорсилан (C ₆ H ₅) ₂ CH ₃ SiCl	-	568	1,1277	1,5742
<i>Хлорметилтрихлорсилан ClCH₂SiCl₃</i>	-	391	1,4646	1,4535
Хлорметил(метил)дихлорсилан ClCH ₂ (CH ₃)SiCl ₂	-	394,5	1,2858	1,4000
Хлорметил(диметил)хлорсилан ClCH ₂ (CH ₃) ₂ SiCl	-	388	1,0865	1,4360
Хлорфенилтрихлорсилан ClC ₆ H ₄ SiCl ₃		503-518	1,4280- 1,4570	1,5400- 1,5490
Метил(хлорфенил) дихлорсилан ClC ₆ H ₄ (CH ₃)SiCl ₂		503-513	1,2920- 1,3170	1,5350- 1,5430
Дихлорфенилтрихлорсилан Cl ₂ C ₆ H ₃ SiCl ₃		540-548	1,5450- 1,5520	1,5350- 1,5430

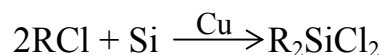
Продолжение табл. 16.1

Дихлорфенилметилдихлорсилан Cl ₂ C ₆ H ₃ (CH ₃)SiCl ₂		535-543	1,4060- 1,4200	1,5550- 1,5570
γγγ-Трифторпропилтрихлорсилан F ₃ C(CH ₂) ₂ SiCl ₃	-	386,5	1,3990	1,3885
Метил-γγγ-трифторпропилдихлорсилан F ₃ C(CH ₂) ₂ (CH ₃)SiCl ₂	-	394,5	1,2610	1,3946
β-Цианэтилтрихлорсилан CN(CH ₂) ₂ SiCl ₃	307	382*	-	-
Метил (β-цианэтил) дихлорсилан CN(CH ₂) ₂ (CH ₃)SiCl ₂	-	488	1,1900	1,4565
γ-Аминопропилтриэтоксисилан H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(C ₂ H ₅ O) ₃	-	395*	0,9470	1,4215

* При 300 Па

16.2.1. Получение метил- и этилхлорсиланов методом прямого синтеза

Образование органохлорсиланов происходит при взаимодействии алкилхлоридов с металлическим кремнием в присутствии меди (кремнемедный сплав) при 573-723 К:



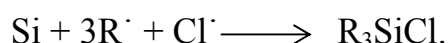
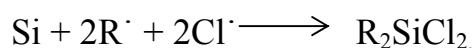
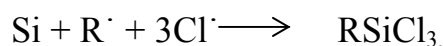
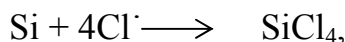
Получение силоксанов прямым взаимодействием алкилхлорида с кремнемедными контактными массами является химически сложным гетерогенно-каталитическим процессом.

В качестве катализатора можно использовать алюминий, цинк, серебро, медь и другие металлы, но кремнемедный контакт является наиболее эффективным и дешевым. Медь позволяет снизить температуру реакции, избежать развития пиролизических процессов и тем самым повысить выход целевых продуктов. При направленном синтезе получают конденсат с содержанием диметилдихлорсилана свыше 80%.

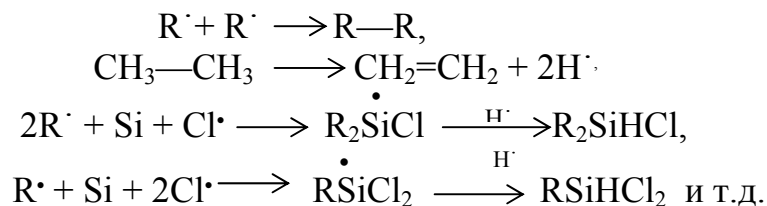
При взаимодействии алкилхлоридов с металлическим кремнием происходит Si-алкилирование с образованием сложной смеси продуктов. Реакция протекает по свободнорадикальному механизму. Первичный акт состоит во взаимодействии алкилхлорида с медью с появлением комплексов алкил-медь или алкил-медь-хлорид, которые затем распадаются с образованием свободных углеводородных радикалов и атомов хлора:



Свободные атомы и радикалы реагируют затем с атомом кремния, образуя алкилхлорсиланы:



Побочные продукты возникают за счет димеризации свободных радикалов и атомов, а также в результате дегидрирования углеводородов и взаимодействия промежуточных соединений с водородом:



Наряду с образованием наиболее ценных целевых продуктов диалкилди-хлорсиланов протекает цепь сложных превращений, приводящих к образованию других алкилхлорсиланов - $RSiCl_3$, R_3SiCl , $RHSiCl_2$, R_2HSiCl , RH_2SiCl , неорганических хлорсиланов $HSiCl_3$ и $SiCl_4$, твердых и газообразных продуктов распада. Преобладание того или иного продукта в конденсате определяется конструкцией реактора, условиями процесса, количеством и каталитическими свойствами кремнемедных контактных масс, составом примесей в газовой фазе.

Процесс прямого синтеза является основным промышленным способом получения важнейших органохлорсиланов, например, $(CH_3)_2SiCl_2$, $(C_2H_5)_2SiCl_2$, $C_6H_5SiCl_3$, $CH_3(H)SiCl_2$ и др. Ниже приведен состав конденсата, получаемого в процессе прямого синтеза метилхлорсиланов (в % (мас.)):

Метилхлорид	50	Метилтрихлорсилан	10,6
Трихлорсилан	0,2	Триметилхлорсилан	0,4
Диметилхлорсилан	0,5	Диметилдихлорсилан	32,0
Метилдихлорсилан	1,0	Высококипящие соединения ...	5,0
Тетрахлорид кремния	0,3		

На соотношение компонентов реакционной смеси можно влиять, изменяя условия процесса; однако всегда образуется сложная смесь, требующая тщательной ректификации для получения технически приемлемых продуктов.

Важнейшими представителями промышленных органохлорсиланов являются метил-, этил- и фенилхлорсиланы.

Синтез кремнемедных контактных масс

Собственно кремний в отсутствие катализатора в реакции с органохлоридом неактивен. Известно четыре основных метода получения кремнемедных контактных масс: сплавление компонентов, смешение их в виде порошков, восстановление меди на кремнии, таблетирование и спекание с последующим восстановлением при высоких температурах.

Сплавление компонентов. Это самый распространенный способ активации кремния для вовлечения его в последующие реакции.

Сплавные контактные массы из меди и кремния или меди и ферросилиция готовят в высокочастотных индукционных печах при 1673-1773 К с последующим охлаждением расплава. Основное преимущество сплавных контактных масс - образование при сплавлении интерметаллического соединения Cu_3Si , придающего им более высокую активность и снижающего продолжительность индукционного периода. Каталитическая активность кремнемедных катализаторов определяется, в первую очередь, их химическим составом.

Структура сплава и способ приготовления также оказывают большое влияние на его активность. Это связано с тем, что реакция между алкилхлоридом и кремнием протекает на границе раздела фаз – кремний-медь. Уменьшение размеров кристаллов сплава и увеличение поверхности фазовых границ улучшают контакт твердых фаз и этим способствуют увеличению скорости образования алкилхлорсиланов. Поскольку в сплавы при плавлении вводят промоторы, действие которых проявляется лишь в строго определенных концентрациях, скорость охлаждения расплава имеет особенно важное значение для предотвращения ликвации – неравномерности распределения по объему компонентов сплава. Промотор вводят в сплавную контактную массу при плавлении, а также смешением порошков сплава и промотора.

Смешение порошков. Кремнемедные контактные массы, полученные смешением порошков меди и кремния, применяют в производстве алкилхлорсиланов в реакторах различного типа с низкими скоростями газового потока. Этот способ также нашел промышленное применение, но не такое широкое, как сплавление компонентов. Возможно использование интерметаллического соединения Cu_3Si , промотированного цинком или алюминием. Однако этот контакт значительно менее активен, чем другие.

Восстановление меди на кремнии. Контактные массы с восстановленной медью готовят сухим смешением или осаждением на кремнии соединений меди из растворов ее солей, например методом пропитки. Восстановление солей меди (преимущественно хлорида одновалентной меди) рекомендуется проводить при 473-573 К и атмосферном давлении в течение 2-8 ч в токе метилхлорида или водорода. Способы приготовления контактных масс путем осаждения и затем восстановления меди очень сложны и поэтому не имеют большого промышленного значения.

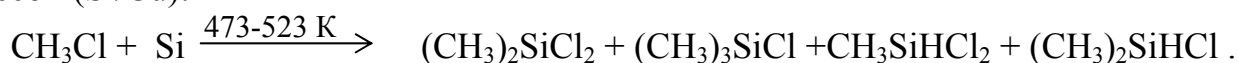
Таблетирование и спекание порошков. Таблетированные контактные массы готовят путем обработки кремния или ферросилиция водным раствором соли меди и едкого натра. Массу прессуют в полоски, высушивают при 373 К, режут на таблетки и при 523 К восстанавливают в токе водорода в течение 1-3 ч. Таблетированные контактные массы имеют более высокую избирательную активность в реакции образования диметилдихлорсилана по сравнению со сплавными и восстановленными на кремнии.

Таблетированные контактные массы не технологичны в изготовлении и хранении и, несмотря на их высокую активность, не имеют промышленного значения.

Синтез метилхлорсиланов

Метилхлорсиланы – соединения общей формулы $(\text{CH}_3)_m\text{SiCl}_n\text{H}_{4-m-n}$, где m и $n = 1 \div 3$ и $(m+n) < 4$, – бесцветные легко подвижные жидкости с раздражающим запахом; хорошо растворяются в органических растворителях.

Метилхлорсиланы получают взаимодействием метилхлорида с контактной массой (Si/Cu):



Процесс прямого синтеза метилхлорсиланов наиболее экономичен, если диметилдихлорсилан является главным продуктом реакции. Одним из основных условий экономичности процесса является обеспечение оптимального и максимально равномерного температурного режима в реакционном объеме, зависящего от целого ряда других условий синтеза. Активность всех видов контактных масс зависит от степени их измельчения. Считается, что оптимальный размер частиц для кремнемедного сплава составляет 74-105 мкм. При дроблении создается активная поверхность кремния, которая при соприкосновении с воздухом пассивируется. Для сохранения реакционной активности измельчение кремния проводят в инертной жидкости - парафине, силиконовом масле и др. - при 353-373 К.

Синтез метилхлорсилана можно проводить как при атмосферном, так и при повышенном давлении. С повышением давления конверсия метилхлорида и производительность увеличиваются до максимума, а затем замедляются. Величина максимума зависит от температуры и объемной скорости. Как правило, оптимальным является давление 0,3-0,6 МПа.

Минимальная температура, при которой метилхлорид взаимодействует с кремнием в присутствии меди - 473 К. Эта температура благоприятствует преимущественному образованию диметилдихлорсилана: его выход составляет до 90%. Однако скорость реакции очень низкая. Повышение температуры способствует увеличению скорости реакции, но при этом выход диметилдихлорсилана снижается. С повышением температуры интенсифицируется пиролиз хлорорганических соединений, особенно интенсивно протекает разложение метилхлорида:



На рис. 16.1 показана зависимость выхода метилхлорсиланов от температуры.

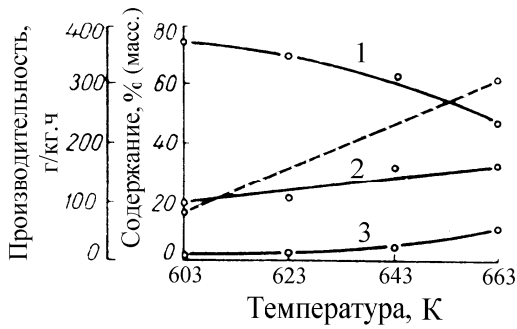


Рис. 16.1. Зависимость содержания метилхлорсиланов от температуры

(----- - производительность процесса)

1 - диметилдихлорсилан; 2 - метилтрихлорсилан; 3 - метилдихлорсилан

Максимально допустимая температура, при которой процесс поддается регулированию, составляет 653-663 К.

Прямой синтез органохлорсиланов осуществляют в реакторах с "кипящим слоем", механическим перемешиванием, во вращающихся и вибрирующих реакторах. В промышленности преимущественно используют реакторы с "кипящим слоем". Скорость реакции и состав получаемого конденсата определяются составом и способом приготовления контактных масс, способом их активирования, временем контакта, температурой, давлением процесса.

Добавление к метилхлориду водорода приводит к увеличению выхода метилхлоркремнийгидридов.

На рис. 16.2 представлена принципиальная технологическая схема синтеза метилхлорсиланов в реакторе с "кипящим слоем" катализатора.

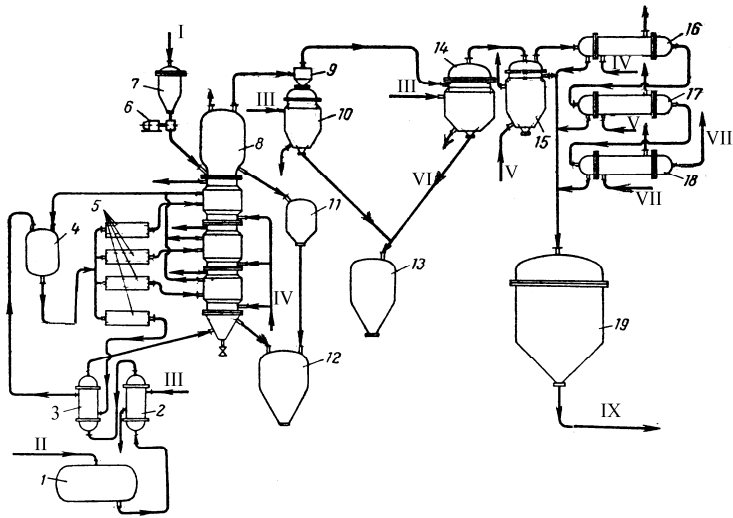


Рис. 16.2. Принципиальная технологическая схема синтеза метилхлорсиланов

1, 4 - емкости; 2 - испаритель; 3 - перегреватель; 5 - электронагревательные элементы; 6 - дозатор; 7, 10-13 - бункеры; 8 - реактор; 9 - циклон; 14, 15 - фильтры; 16-18 - теплообменники; 19 - сборник.

Потоки: I - кремнемедный сплав; II - метилхлорид; III - пар; IV - вода; V - рассол; VI - пыль; VII - фреон; VIII - отходящие газы; IX - смесь метилхлорсиланов

В реактор 8 загружают кремнемедный сплав и разогревают аппарат до 583 К. Из расходной емкости 1 через испаритель 2 и перегреватель 3 в реактор непрерывно поступают пары метилхлорида, которые поднимаются в верхнюю часть реактора через слой порошкообразного кремнемедного катализатора со скоростью 0,1-0,3 м/с – из расчета создания "кипящего слоя", т.е. получения таких гидродинамических условий, при которых каждая частица сплава может перемещаться в различных направлениях. Количество сплава в реакторе поддерживается постоянным путем непрерывной подачи его дозатором 6 из бункера 7. Реакция протекает при 573-633 К и 0,4-0,5 МПа.

Реакционные газы поступают на очистку в циклон 9, затем на фильтр 14, откуда уловленную пыль периодически выгружают в бункер 13. Фильтр 15 мокрой очистки улавливает частицы пыли менее 10 мкм во избежание загрязнения поверхностей конденсации в теплообменниках 16-18. В них из реакционных газов конденсируются продукты синтеза и непрореагировавший метилхлорид. Конденсат метилхлорсилана с фильтра 15 и из конденсаторов поступает в сборник 19, откуда насосом передается на ректификационные установки для выделения непрореагировавшего метилхлорида и индивидуальных мономерных соединений.

В промышленности используются также и непрерывные процессы в реакторах, подобных описанному, а также в реакторах типа "вращающийся барабан".

Если процесс осуществляют в реакторе типа "вращающийся барабан", в смеси содержится 10—15% метилхлорида, но соотношение остальных продуктов сохраняется.

Синтез этилхлорсиланов

Этилхлорсиланы используются в промышленности в существенно меньшем объеме, чем метилхлорсиланы.

При увеличении молекулярной массы алкилхлорида вследствие снижения его термической стабильности в продуктах реакции прямого синтеза резко увеличивается содержание водородсодержащих соединений типа $R\text{SiH}_2\text{Cl}$, HSiCl_3 . Высокий выход водородсодержащих соединений связан с участием в реакции образования алкилхлорсиланов продуктов дегидрирования алкилхлорида. Например, при синтезе этилхлорсилана образуется в 8-10 раз больше этилдихлорсилана, чем в сравнимых условиях метилдихлорсилана при синтезе метилхлорсилана. Это связано с распадом этилхлорида в количествах, достигаемых половины от вводимого количества. Оптимальные результаты получаются при проведении процесса в

"кипящем слое". При этом достигается наибольший выход целевых продуктов – этил- и диэтилдихлорсиланов, а потери этилхлорида из-за распада минимальны.

При реакции кремния с этилхлоридом в присутствии меди образуется смесь, основными компонентами которой являются: этилдихлорсилан (15-20%), диэтилдихлорсилан (25-40%), и этилтрихлорсилан (35-40%). Большее применение в промышленности находит этилдихлорсилан и меньшее – этилтрихлорсилан. Поэтому исследования направлены на поиск путей увеличения в составе продуктов синтеза этилдихлорсилана за счет подавления реакции образования этилтрихлорсилана.

Минимальная температура взаимодействия этилхлорида с кремнием в присутствии катализатора (медь) в зависимости от активности контактной массы составляет 423-473 К. При увеличении температуры (рис. 16.3) в противоположность процессу синтеза метилхлорсилана, содержание этилдихлорсилана уменьшается, а диэтилдихлорсилана – возрастает.

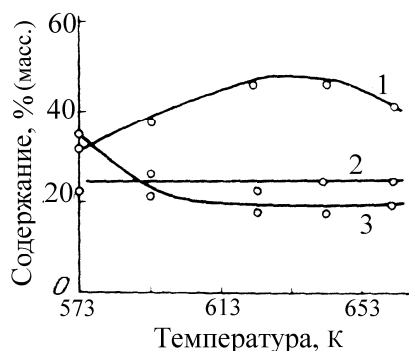


Рис. 16.3. Зависимость состава продуктов синтеза этилхлорсиланов от температуры

1 - диэтилдихлорсилан; 2 - этилтрихлорсилан; 3 - этилдихлорсилан

Количество образующихся этилхлорсиланов и газов по достижении 633-643 К стабилизируется. При 663 К происходит более глубокий распад этильных радикалов с образованием водорода и других соединений.

Варьируя различные факторы, прямым синтезом этилхлорсиланов получают конденсат, содержащий 20-65% диэтилдихлорсилана, 15-60% этилдихлорсилана, 10-50% - этилтрихлорсилана и незначительное количество диэтилхлорсилана.

Синтез этилдихлорсилана

Этилдихлорсилан в основном используют для производства гидрофобизирующих жидкостей.

Образование этилдихлорсилана протекает селективно на контактных массах, активных в реакциях распада этилхлорида или при введении в зону реакции хлорида водорода. Возможно увеличение выхода этилдихлорсилана до 70% без введения хлорида водорода при использовании смеси порошков кремнемедного сплава с содержанием меди 5-10% и силицида кальция. На высокоактивной контактной массе, состоящей из такой смеси, распад этилхлорида возрастает в 1,5-2 раза. На первой стадии реакции устанавливается постоянная для данного типа контактной массы концентрация продуктов частичного хлорирования кремния и хлорида

одновалентной меди, которая затем вступает в реакцию с силицидом кальция с выделением активных форм кремния и меди, участвующих в образовании этилди-хлорсилана. Предполагается, что этилди-хлорсилан образуется через промежуточное комплексное соединение этилена с активным кремнием, которое затем реагирует с хлоридом водорода.

Синтез диэтилди-хлорсилана

Диэтилди-хлорсилан используется для получения полиэтилди-хлорсилановых жидкостей и лаков.

Реакция образования диэтилди-хлорсилана протекает с минимальным распадом этилхлорида в отличие от конкурирующих реакций образования этилди- и этилтрихлорсилана. Содержание диэтилди-хлорсилана в продуктах реакции, составляющее 70-80%, достигается при промотировании порошка кремнемедного сплава, содержащего 5% меди и 0,005% сурьмы, небольшим количеством хлорида цинка (0,01-1%). Цинк, по-видимому, регулирует скорость регенерации активной меди.

Активирующее влияние на катализатор оказывает также висмут. На рис. 16.4 показано изменение во времени каталитических свойств кремнемедного сплава с висмутом.

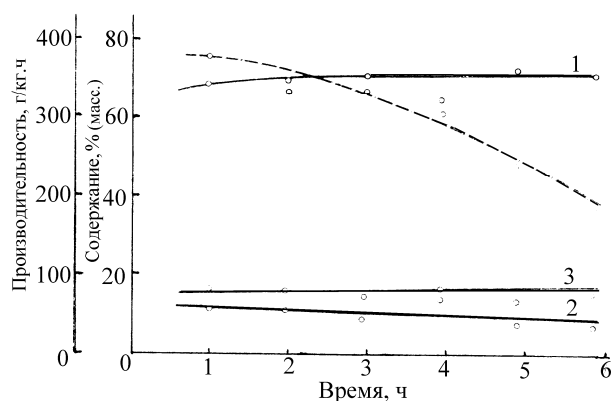


Рис. 16.4. Зависимость содержания хлорсиланов от продолжительности реакции
Катализатор — сплав кремния с 5% меди и 0,001% висмута.
(----- - производительность процесса)
1 - диэтилди-хлорсилан; 2 - этилди-хлорсилан; 3 - этилтрихлорсилан

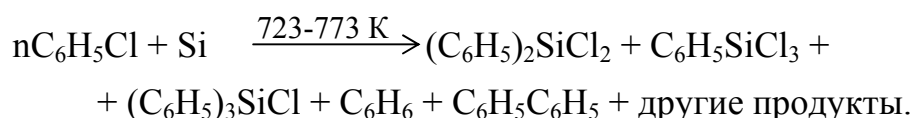
Высокая степень избирательности в образовании диэтилди-хлорсилана (до 70%) на кремнемедном сплаве с добавкой 0,001% висмута вызвана торможением распада этилхлорида и конкурирующих реакциях образования этилди- и этилтрихлорсиланов.

Синтез фенилхлорсиланов

Фенилхлорсиланы - соединения общей формулы $(C_6H_5)_nSiCl_mH_{4-m-n}$, где m и $n = 1 \div 3$, $(m+n) = 4$, - бесцветные жидкости (за исключением трифенилхлорсилана).

Фенилхлорсиланы – базовое исходное сырье для производства олигомерных, полимерных и особенно сополимерных (алкилфенилсилоксановых) продуктов, изготовления покрытий для волоконной оптики с высоким показателем преломления, нагревостойкие компаунды. Фенилтрихлор-, фенилдихлор- и дифенилдихлорсиланы применяют в производстве полиалкилфенилсилоксановых связующих для термостойких конструкционных пластмасс и защитных антикоррозионных лакокрасочных покрытий. Кроме того, дифенилдихлорсилан применяют в производстве эластомеров и технических жидкостей, трифенилхлорсилан – в производстве технических жидкостей.

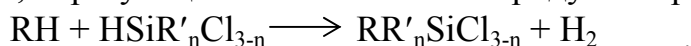
Фенилхлорсиланы получают взаимодействием хлорбензола с контактной массой при повышенных температурах:



В качестве сокатализатора используют серебро, цинк или кадмий. Содержание дифенилдихлорсилана в продуктах реакции может достигать 80%. При добавлении хлорида водорода основным продуктом реакции является фенилтрихлорсилан, в значительном количестве образуются также три- и тетрахлорсиланы.

16.2.2. Получение органохлорсиланов термokatалитическим силилированием

Прямой синтез органохлорсиланов используют только для получения ограниченного числа соединений, в основном для синтеза метил-, этил-, аллилхлорсиланов. Для получения других кремнийорганических мономеров используют реакции алкилирования по атому кремния. Исходными соединениями обычно служат алкилгидридхлорсиланы, образующиеся как побочные продукты прямого синтеза:

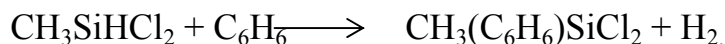


где $R - Ar$; $R' - CH_3, C_2H_5, C_6H_5$.

Этим путем получают арилтрихлор- и арилорганохлорсиланы. Реакцию проводят в жидкой фазе при температуре выше 473 К в присутствии в качестве катализатора галогенидов бора и алюминия. В промышленности термokatалитическое силилирование применяют для получения метилфенилдихлорсилана.

Синтез метилфенилдихлорсилана

Метилфенилдихлорсилан получают дегидроконденсацией метилдихлорсилана и бензола:

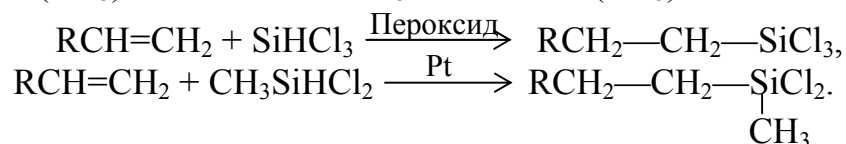
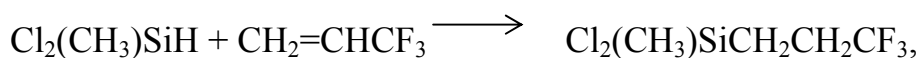
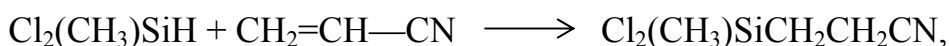
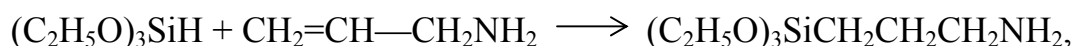


Реакцию проводят под давлением при 513-523 К, при соотношении исходных реагентов бензол:метилдихлорсилан, равном 3:1, в присутствии борной кислоты в качестве катализатора.

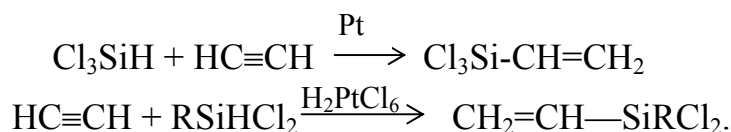
Гидросилилирование ненасыщенных соединений

Реакция гидросилилирования заключается в присоединении кремнийорганических соединений, имеющих связь Si—H, по кратным связям ненасыщенных предельных соединений. Гидросилилирование можно инициировать пероксидами, УФ- и γ -излучением. В качестве катализаторов наиболее широко используется раствор платинохлористоводородной кислоты (H_2PtCl_6) в спиртах, в качестве сокатализаторов – фосфины, амины. В зависимости от природы исходных компонентов и катализатора гидросилилирование проводят при 273-423 К. Гидросилилирование можно проводить как по периодической схеме в обычных аппаратах с мешалками, так и в непрерывном режиме в проточной установке.

В качестве объектов силилирования могут использоваться олефины. Реакция катализируется пероксидами или соединениями на основе платины:

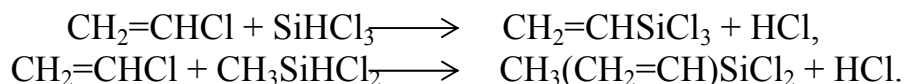


Силилирование ацетилена позволяет получать винильные кремнийорганические соединения:



Метод высокотемпературной конденсации

Винилтрихлор- и метилвинилдихлорсиланы синтезируют методом высокотемпературной конденсации при 823-843 К и времени контакта 280-300 с:



Наряду с основными реакциями протекают побочные реакции образования тетрахлорида кремния, а также метана, этана, этилена, водорода, углерода и (при производстве метилвинилдихлорсилана) диметилдихлорсилана.

Производство осуществляется по той же схеме, что и синтез фенилтрихлорсилана. На ректификацию поступают смеси примерно следующего состава (в % (мас.)):

При синтезе винилтрихлорсилана

Винилхлорид, трихлорсилан и тетрахлорид кремния.....	28
Винилтрихлорсилан	32
Кубовый остаток	40

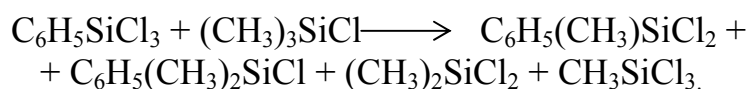
При синтезе метилвинилдихлорсилана

Винилхлорид, метилдихлорсилан, диметилдихлорсилан и тетрахлорид кремния	16
Винилтрихлорсилан	10
Метилвинилдихлорсилан	14
Кубовый остаток	60

Винилхлорид, трихлорсилан и промежуточную фракцию возвращают на синтез винилтрихлорсилана. Винилхлорид, промежуточные фракции до и после метилдихлорсилана и метилдихлорсилан возвращают на синтез метилвинилдихлорсилана. При получении метилвинилдихлорсилана, предназначенного для производства каучука, проводят повторную ректификацию метилвинилдихлорсилана.

16.2.3. Получение органохлорсиланов по реакциям диспропорционирования

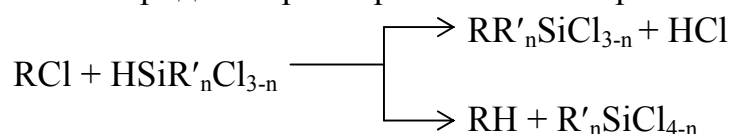
Органохлорсиланы с различными заместителями у атома кремния могут быть получены с использованием реакций диспропорционирования. Диспропорционирование органохлорсиланов с метильными и фенильными заместителями позволяет получать кремнийорганические мономеры с метильными и фенильными заместителями у одного атома кремния:



Реакцию обычно проводят при 523-673 К под давлением. В качестве катализаторов применяют кислоты Льюиса.

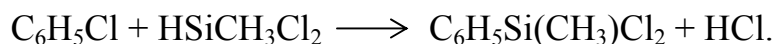
16.2.4. Пиролитические способы получения органохлорсиланов

Пиролитические способы получения органохлорсиланов обычно реализуют в проточной системе (в газовой фазе) при 773-1023 К. При этом используют полые реакторы из стали, меди, керамики или кварца. Из этих способов наибольшее значение имеет термическая конденсация, при которой происходит взаимодействие арил- или алкенилхлоридов с трихлорсиланом или органогидридхлорсиланами:

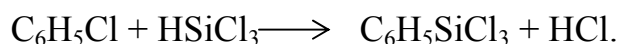
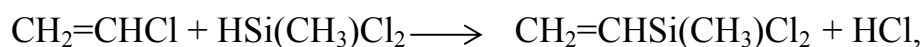
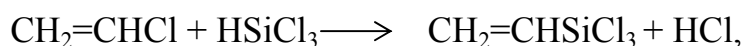


Наряду с целевой реакцией конденсации с образованием кремнийорганического мономера, протекает также побочная реакция восстановления с образованием углеводорода.

Метод термической конденсации особенно удобен для синтеза органохлорсиланов с двумя различными органическими заместителями у атома кремния:

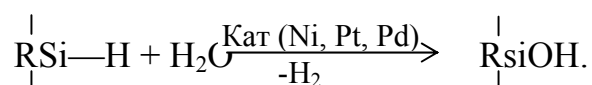
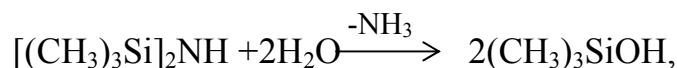
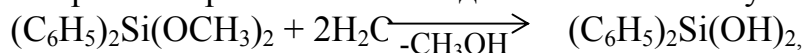


Его применяют в промышленности для получения винилтрихлорсилана, метилвинилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана:



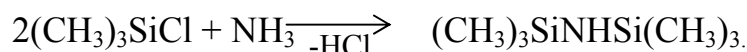
16.2.5. Получение кремнийорганических мономеров химическими превращениями органохлорсиланов

Органохлорсиланы могут быть превращены в различные кремнийорганические мономеры проведением реакций замещения по связи Si–Cl. Силанолы можно получать гидролизом кремнийорганических соединений в мягких условиях:

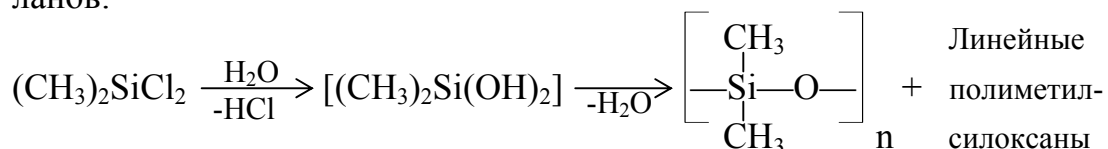


Силанолы с алифатическими заместителями в результате межмолекулярного взаимодействия легко отщепляют воду, превращаясь при этом в силоксаны.

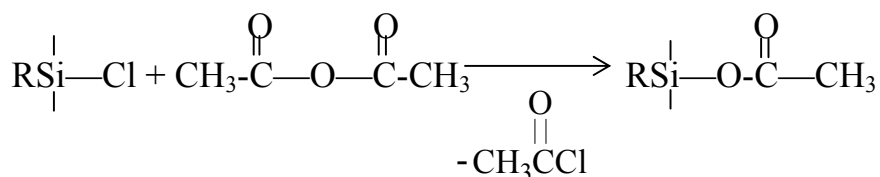
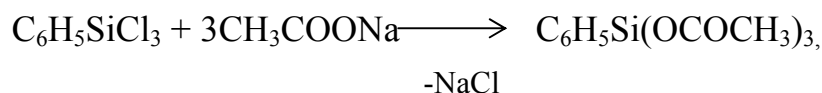
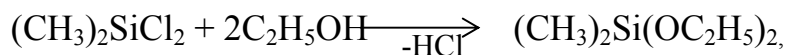
Органосилазаны получают аммонолизом органохлорсиланов:



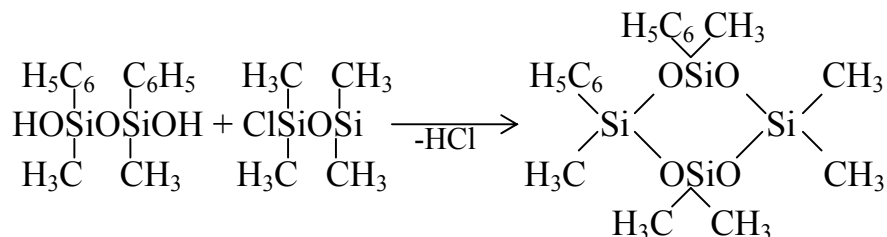
Линейные полиорганосилоксаны получают поликонденсацией циклосилоксанов, которые образуются при гидролитической конденсации диорганодихлорсиланов:



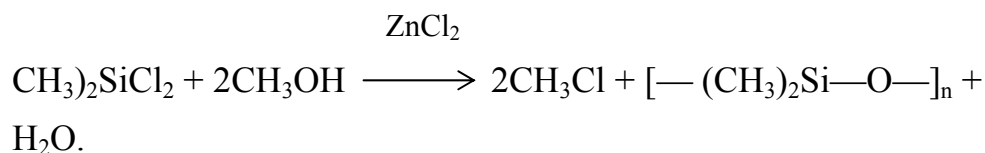
Органоалкокси- и органоацилоксисиланы синтезируют взаимодействием органохлорсиланов соответственно со спиртами, кислотами или их производными - алкоголятами, солями, ангидридами и др.:



Циклосилоксаны являются мономерами для синтеза линейных полиорганосилоксанов. Они могут быть получены гидролитической конденсацией диорганодихлорсиланов:

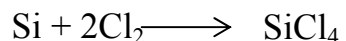


Циклосилоксаны могут быть также получены взаимодействием диметилдихлорсилана с метанолом:

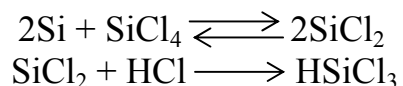


16.2.6 Получение тетрахлорсилана

Тетрахлорсилан, или тетрахлорид кремния, - наиболее доступное соединение кремния, основным сырьем для промышленного производства которого является металлургический ферросилиций. Впервые тетрахлорид кремния был получен взаимодействием кремния с хлором при повышенной температуре:



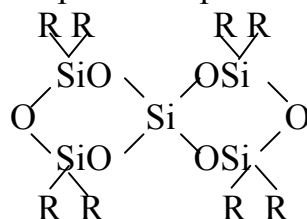
Кремний начинает хлорироваться при 473-513 К. Использование в качестве катализаторов хлоридов калия, кальция или алюминия позволяет снизить температуру синтеза до 413 К. Этот способ нашел мировое промышленное применение. При 1173-1273 К тетрахлорид кремния реагирует с кремнием с образованием дихлорсилена, взаимодействие которого с хлоридом водорода является эффективным способом получения трихлорсилана:



В качестве перехватчиков SiCl_2 могут быть использованы и другие соединения, что делает способ синтеза кремнийорганических соединений на базе тетрахлорида кремния весьма перспективным.

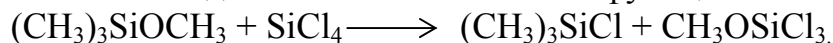
Тетрахлорид кремния в среде эфира при 333 К реагирует с аммиаком с образованием соединений циклосилазановой структуры и полихлорсилазанов, в основном состава $(Cl_2SiNH)_x$.

Гидролитической соконденсацией тетрахлорида кремния с кремнийорганическими диолами получают органоспиросилоксаны



где R-органическая группа.

Взаимодействие тетрахлорида кремния с алкоксисиланами позволяет получать кремнийорганические соединения со смешанными функциями:



В качестве катализаторов применяют HCl и ROH (R=H, CH₃ и др.).

16.2.7. Очистка диорганодихлорсиланов

Для получения высокомолекулярных каучукоподобных полисилоксанов необходимо использовать диорганодихлорсиланы высокой степени чистоты. Особенно высокие требования предъявляются к чистоте диорганодихлорсиланов в тех случаях, когда синтез полимеров осуществляется конденсационными методами. Примеси монофункциональных органических соединений снижают молекулярную массу синтезируемых полимеров, а наличие примесей трифункциональных соединений приводит к разветвлению и сшиванию полимерных цепей, вследствие чего уменьшается растворимость и ухудшаются технологические свойства полимера. Так, при синтезе полидиметилсилоксанового каучука конденсационным способом в исходном диметилдихлорсилане допустимо наличие не более 0,01% (мас.) монофункциональных и не более 0,02% (мас.) трифункциональных кремнийорганических соединений.

При синтезе полисилоксановых эластомеров методом полимеризации циклосилоксанов требования к чистоте исходных диорганодихлорсиланов могут быть несколько снижены, так как для получения циклосилоксанов из продуктов гидролиза проводится их дополнительная очистка.

За исключением специальных случаев, недопустимо наличие в диорганодихлорсиланах примесей кремнийорганических соединений, содержащих кремний-гидридные связи.

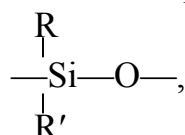
Очистка диорганодихлорсиланов от примесей сопряжена с большими трудностями ввиду сложности смесей, близости температур кипения вредных приме

сей и целевых продуктов. Так, разница в температурах кипения диметилдихлорсилана (343,1 К) и его основной примеси – метилтрихлорсилана (339 К) составляет ~ 4°. Кроме того, в продуктах прямого синтеза метилхлорсиланов имеется еще примесь этилдихлорсилана, кипящего при 347,5 К.

Диметилдихлорсилан очищают от примесей с помощью многоколонной ректификационной системы непрерывного действия, имеющей в общей сложности более 380 ситчатых и колпачковых тарелок.

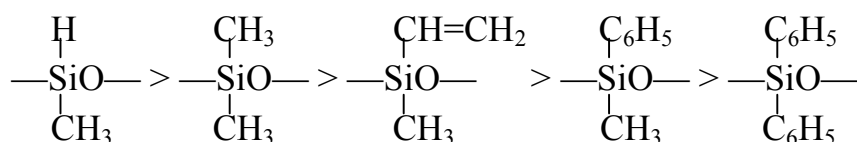
16.3. МОНОМЕРЫ ДЛЯ СИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ

Возможность получения и применения высокомолекулярных кремнийорганических соединений была показана К.А. Андриановым в 1935-1936 гг. Из соединений различных классов наибольшее применение нашли полисилоксаны, полимерная цепь которых состоит из чередующихся атомов кислорода и кремния, связанного с заместителями различной химической природы:



где R, R' – H, Alk, Alkenyl, Ar (в R, R' могут быть различные полярные заместители).

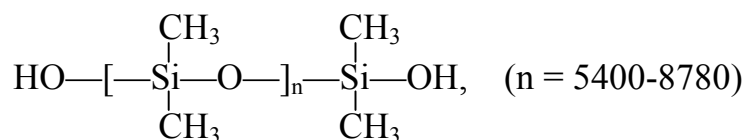
Силоксановые каучуки характеризуются высокой термостойкостью, поскольку прочность связи Si—O составляет 440-495 кДж/моль по сравнению с 360 кДж/моль для связи C—C в карбоцепных полимерах. Кроме того, силоксановые полимеры имеют высокую гибкость цепей, потенциальный барьер вращения молекулы относительно связи Si—O чрезвычайно низок, и полисилоксаны сохраняют эластичность до 213 – 173 К. Гибкость полимерных цепей силоксанов зависит от типа заместителя и по уменьшению гибкости цепи силоксановые звенья располагаются в ряд:



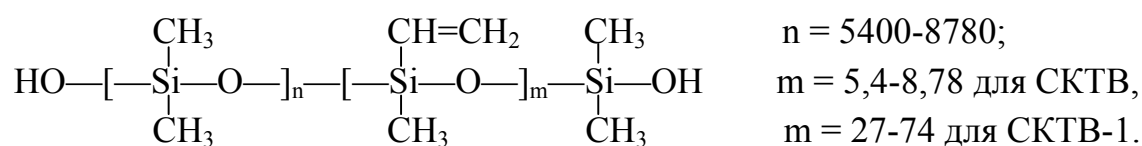
16.3.1. Получение силоксановых каучуков

Первые промышленные силоксановые каучуки появились в начале 1950-х годов и к началу 1980-х годов общий объем производства полисилоксанов в мире составил ~200 тыс. т/год. Наиболее массовыми каучуками являются полидиметил

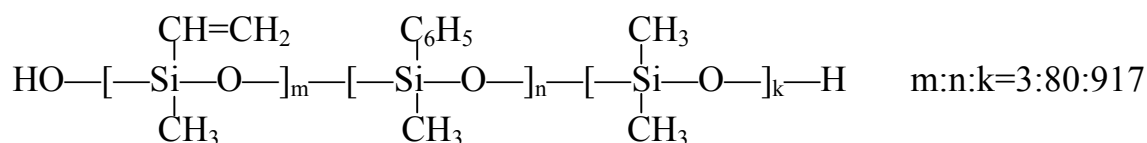
силоксановый каучук СКТ



и его непердельные аналоги – каучуки СКТВ и СКТВ-1

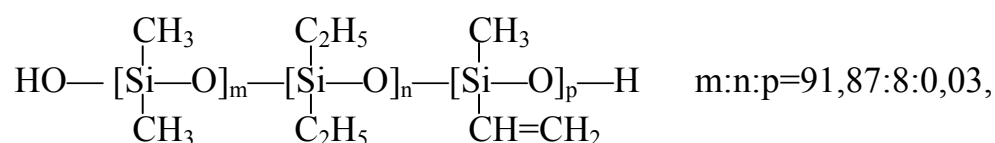


Силоксановые каучуки СКТ, СКТВ и СКТВ-1 могут эксплуатироваться при температурах от 223 до 523 К. Более широким температурным интервалом эксплуатации обладают каучуки, содержащие наряду с метильными и винильными заместителями фенильные группы,



способные работать в интервале температур от 203 до 523 К и кратковременно при 573 К.

Силоксановый каучук, содержащий этильные заместители (СКТЭ)

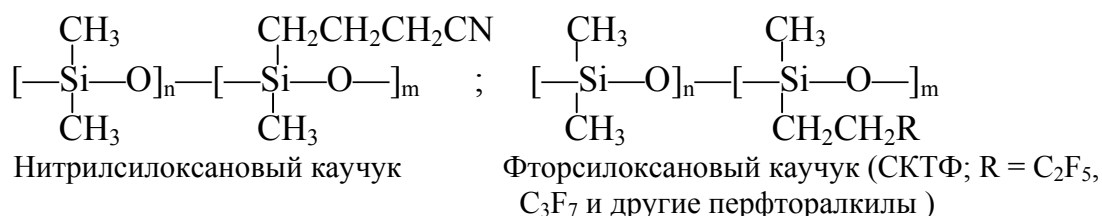


имеет более высокую морозостойкость по сравнению с каучуками СКТ и СКТВ.

В отличие от органических из силоксановых каучуков не получают резины с высокими прочностными показателями. Так, условная прочность резин при растяжении не превышает 10-12 МПа при относительном удлинении не выше 600%.

Недостатком силоксановых резин является низкое сопротивление раздиру, а также значительное набухание в маслах и растворителях.

Более высокой маслобензостойкостью обладают силоксановые каучуки, содержащие полярные заместители:



Производятся также бор- и фосфорсилоксановые каучуки, в которых в основную цепь вводятся атомы бора или фосфора, разделяющие силоксановые группировки. Эти каучуки обладают повышенной термостойкостью и эластичностью, но легко гидролизуются даже под влиянием влаги воздуха.

Биологическая и физиологическая инертность силоксановых резин позволяет широко использовать их в биологии и медицине. Их применяют для изготовления медицинских трубок, искусственных вен и артерий, зондов, митральных клапанов сердца, для имплантации в хирургии.

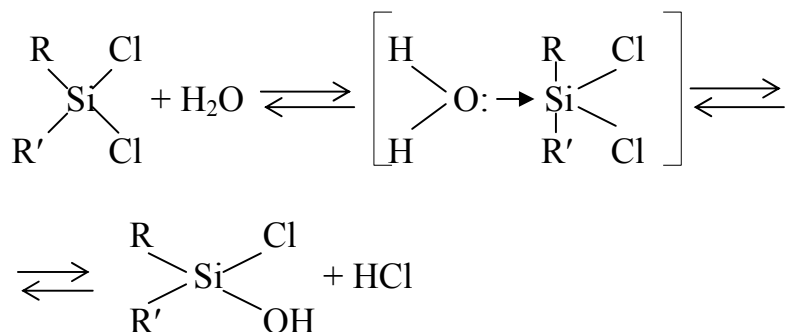
Низкомолекулярные каучуки СКТН и СКТН-1 используются для производства литых деталей, защитных покрытий, изоляции проводов и кабелей, для герметизации электрических узлов и блоков. Поверхности, покрытые пленкой вулканизатов СКТН и СКТН-1, гидрофобны и препятствуют образованию льда. На основе этих каучуков изготавливают различные заливочные компаунды.

16.3.2. Получение силоксановых мономеров гидролизом диорганодинхлорсиланов

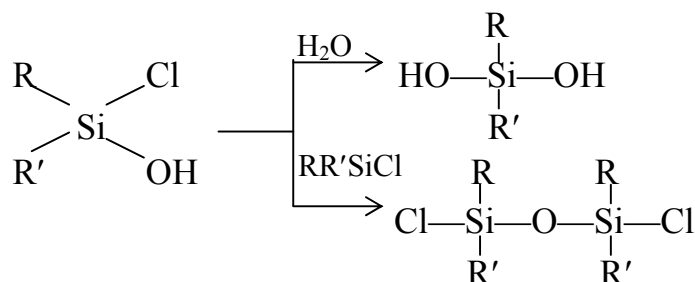
Путем гидролиза диорганодинхлорсиланов в зависимости от условий реакции получают циклосилоксаны, силан- и силоксандиолы, α , ω - дихлорполидиоргано-силоксаны (хлоролигомеры) или смеси указанных соединений, являющихся исходными веществами для получения соответствующих эластомеров различными методами.

Общие сведения о гидролизе диорганодихлорсиланов

Реакция гидролиза диорганодихлорсиланов обычно протекает очень быстро. Предполагается, что вначале образуется промежуточный комплекс с пентакоординационным атомом кремния, распадающийся с выделением хлорида водорода:



Образующийся хлорсиланол является неустойчивым соединением. Он немедленно реагирует с водой или диорганодихлорсиланом:



Полученные силандиол и дихлорсилоксан вступают в дальнейшие реакции конденсации с образованием линейных или циклических олигомеров.

Результаты гидролиза зависят как от свойств хлорсиланов, так и от других факторов: pH среды, температуры, природы растворителей и др.

При проведении гидролиза в строго нейтральной среде получают силанилы или силоксандиолы. В последнем случае количество силоксановых звеньев в молекуле определяется главным образом величиной и природой органических радикалов у атома кремния. Силандиолы с объемистыми радикалами конденсируются медленно и образуют 4-8-звенные силоксандиолы.

Гидролиз диорганодихлорсиланов в щелочной среде приводит к преимущественному образованию линейных силоксандиолов, причем их молекулярная масса возрастает при увеличении концентрации щелочи в реакционной среде.

Гидролиз в кислой среде вызывает преимущественное образование циклосилоксанов. Наконец, при гидролизе в сильноокислой среде (в концентрированной соляной кислоте) или в условиях недостатка воды образуются преимущественно α -, ω -дихлорполидиорганосилоксаны.

При повышении температуры ускоряется конденсация силан- и силоксандиолов. Однако температура мало влияет на содержание циклосилоксанов в продуктах гидролиза в кислой среде.

Проведение гидролиза в среде органических растворителей способствует циклообразованию, причем подбором растворителей содержание циклосилоксанов в продуктах гидролиза может быть доведено до 90-95%. Наибольший эффект дают кислородсодержащие растворители, например эфиры и спирты. Скорость гидролиза возрастает с увеличением основности растворителя, что связано, по-видимому, с облегчением протонизации молекулы воды в промежуточном комплексе. Неполярные растворители, плохо растворяющие силандиолы, практически не оказывают влияния на состав гидролизата.

Промышленные методы гидролиза диорганодинхлорсиланов

Для практической реализации процесса гидролиза диорганодинхлорсиланов необходимо учитывать следующие обстоятельства.

Выбранный способ гидролиза должен обеспечивать получение либо преимущественно циклосилоксанов, либо линейных полисилоксанов с концевыми функциональными группами (ОН, С1) в зависимости от метода производства эластомера. Поскольку основным способом получения каучуков в промышленности является полимеризация циклосилоксанов, то предпочтительно вести целенаправленный гидролиз с образованием циклических продуктов.

На рис. 16.5 представлена зависимость выхода циклосилоксанов от концентрации соляной кислоты. Как видно из рисунка, максимальный выход циклосилоксанов при гидролизе диметилдихлорсилана (ДДС) водой в присутствии этанола достигается при концентрации соляной кислоты 22-25%.

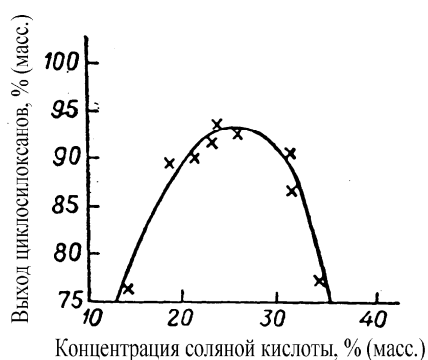


Рис. 16.5. Влияние кислотности среды на содержание циклосилоксанов

Объемное соотношение ДДС : этанол равно 1:0,85

Метод гидролиза диметилдихлорсилана–ректификата спирто-водной смесью позволяет получать целевые продукты — диметилциклосилоксаны — высокой степени чистоты. Способ гидролиза должен обеспечивать получение гидролизата с незначительной вязкостью (в

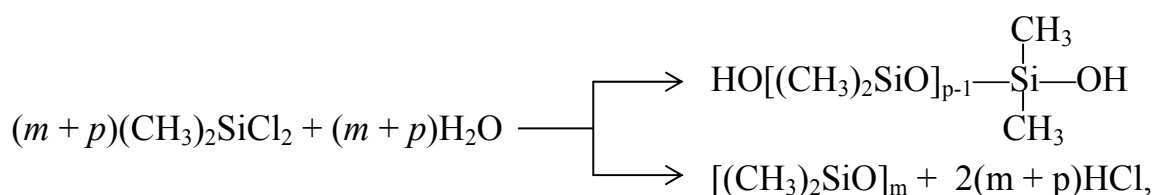
пределах 6-18 сП). В этом случае можно легко избавиться от остаточной кислотности гидролизата путем его нейтрализации или промывки водой с незначительными потерями ценных кремнийорганических продуктов.

При необходимости применения растворителей последние должны легко и практически полностью отделяться от гидролизата.

Технология должна обеспечивать утилизацию побочных продуктов (в частности хлорида водорода, который может быть использован для получения соляной кислоты), а также получение гидролизата с невысокой кислотностью, так как операция по нейтрализации гидролизата с большой кислотностью представляет значительные трудности.

Практически выполнить все перечисленные требования очень трудно, поэтому существует ряд вариантов процесса гидролиза, различающихся преимущественным учетом отдельных факторов.

В Советском Союзе в промышленном производстве гидролиз диорганодихлорсиланов осуществлялся избытком воды с полным поглощением образующегося хлорида водорода. Гидролиз проводится при объемном соотношении ДДС:Н₂О, равном = 1:(1,5-1,9). Реакция протекает по схеме



где $m = 3 \div 6$; $p = 30 \div 35$.

При таком соотношении диметилдихлорсилана и воды в процессе гидролиза образуется 30%-ная соляная кислота, которая является побочным товарным продуктом производства силиконовых каучуков.

Принципиальная технологическая схема процесса гидролиза представлена на рис. 16.6.

Воду и диметилдихлорсилан подают непрерывно насосами через теплообменники 6 в гидролизер 3, снабженный мешалкой и рубашкой для охлаждения рассолом. Температура в гидролизере поддерживается на уровне 298-303 К. Из гидролизера продукты гидролиза и соляная кислота непрерывно поступают во флорентийский сосуд на разделение. Нижний слой – соляная кислота – из аппарата 4 непрерывно самотеком сливается в цистерны, а верхний слой – гидролизат, содержащий до 0,4% омыляемого хлора, поступает в сборники 5, откуда подается на нейтрализацию в аппарат 2. Нейтрализация осуществляется избытком сухого карбоната натрия. После дополнительной отмычки водой и отделения от промывной воды нейтральный гидролизат направляется в сборники 7.

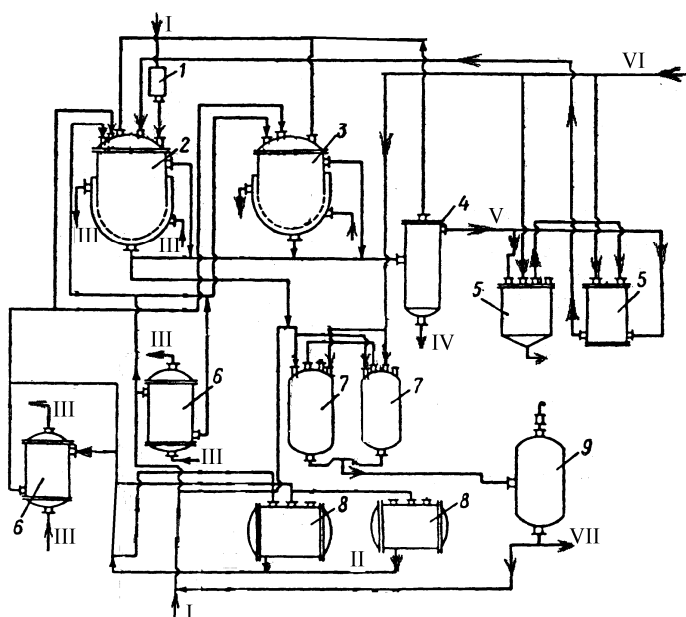


Рис. 16.6. Принципиальная технологическая схема промышленного гидролиза диметилдихлорсилана

1 - дозатор воды; 2 - реактор для нейтрализации; 3 - гидролизер; 4 - флорентийский сосуд; 5 - сборники гидролизата; 6 - теплообменники; 7 - сборник-отстойник; 8 - цистерны; 9 - сборник.

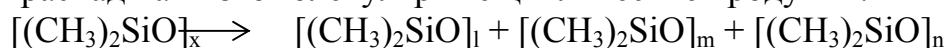
Потоки: I – вода; II – диметилдихлорсилан; III – рассол; IV – соляная кислота; V – гидролизат; VI – азот; VII – сточные воды

16.3.3. Другие способы получения силоксановых мономеров

Силоксановые мономеры могут быть получены термической или каталитической перегруппировкой линейных полисилоксанов, образующихся при гидролизе диорганодихлорсиланов. В ряде случаев целесообразно применять прямые методы синтеза циклосилоксанов из диорганодихлорсиланов.

Термическая перегруппировка линейных полисилоксанов

При нагревании линейных полидиметилсилоксанов в вакууме до 573-673 К происходит их распад на низкомолекулярные циклические продукты:



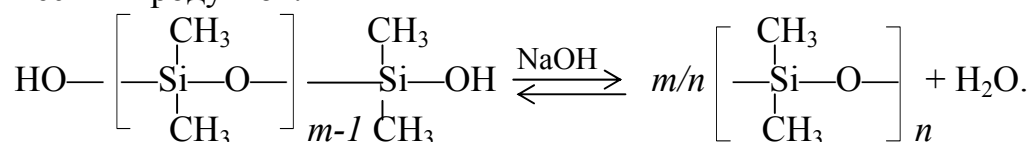
где $l + m + n = x$.

Точно так же термической обработкой гидролизата диметилдихлорсилана, состоящего из смеси циклических и линейных диметилполисилоксанов, в вакууме при 623-673 К можно получить циклические диметилполисилоксаны с выходом выше 90%. Однако из-за жестких условий реакции этот процесс не нашел практического применения.

Каталитическая перегруппировка линейных полисилоксанов

Химизм процесса. Каталитическая перегруппировка продуктов гидролиза в присутствии гидроксидов щелочных металлов позволяет получить практически количественные выходы циклосилоксанов в более мягких условиях – в вакууме при 453-473 К. При каталитической перегруппировке продуктов гидролиза диметилдихлорсилана в присутствии КОН образуется смесь циклосилоксанов, состоящая из октаметилциклотетрасилоксана (~ 60%), декаметилциклопентасилоксана (~20%), гексаметилциклотрисилоксана (10-15%) и додекаметилциклогексасилоксана (~5%).

Циклические диметилсилоксаны можно также получить гидролизом диметилдихлорсилана в паровой фазе. Гидролиз осуществляют при 573-673 К и времени контакта 5-15 с в вертикальном трубчатом реакторе, заполненном SiO₂. Процесс характеризуется высокой производительностью, однако довольно жесткие условия синтеза являются его существенным недостатком. При нагревании гидролизата с гидроксидом щелочного металла образуется равновесная смесь линейных и циклических продуктов:



Положение равновесия определяется в основном природой групп при атоме кремния. Для полярных групп оно сильно смещено вправо. Для диметилсилоксанов равновесная смесь состоит из 87% линейных и 13% циклических продуктов. Применение растворителей или непрерывная отгонка образующихся циклосилоксанов способствует смещению равновесия в сторону образования диметилцикло-силоксанов.

Находящиеся в гидролизате трифункциональные соединения под влиянием щелочи полимеризуются с образованием трехмерного полимера, который не разлагается в условиях процесса, а накапливается в системе. Таким образом, примеси трифункциональных соединений не попадают в полимеризат, и это позволяет снизить требования к очистке исходных диорганодихлорсиланов.

При проведении процесса перегруппировки, получившего в промышленности название "деполимеризация", отгоняются циклические тример, тетрамер и

пентамер. Высшие циклические силоксаны (гексамер и выше), имеющие слишком высокие температуры кипения, подвергаются полимеризации, а образующиеся в результате линейные силоксаны в условиях процесса подвергаются внутримолекулярной перегруппировке с образованием низкокипящих циклических силоксанов.

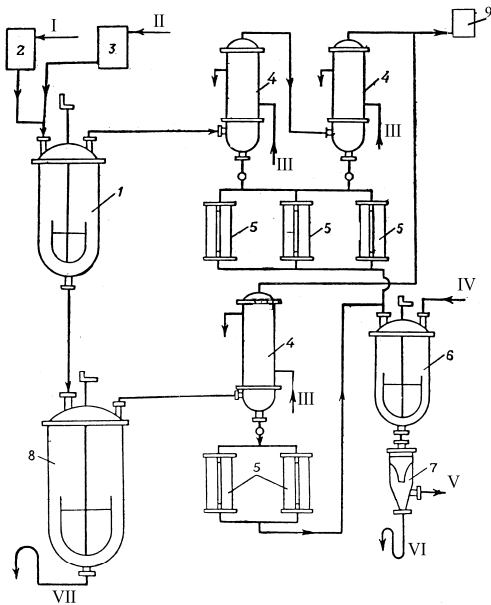


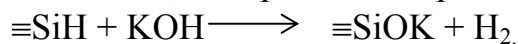
Рис. 16.7. Принципиальная технологическая схема узла перегруппировки гидролизата (деполимеризации)

1 – деполимеризатор; 2 – мерник гидролизата; 3 – дозатор концентрированного раствора KOH; 4 – конденсаторы; 5 – сборники деполимеризата; 6 – осушитель; 7 – фильтр; 8 – деполимеризатор кубового остатка; 9 – вакуумный насос.

Потоки: I – гидролизат; II – концентрированный раствор KOH; III – вода; IV – хлорид кальция; V – деполимеризат; VI – отработанный CaCl₂; VII – остаток

Технология процесса. Процесс перегруппировки гидролизата в присутствии едкого кали осуществляется в промышленности по полунепрерывной схеме (рис. 16.7).

Перед началом работы в деполимеризатор 1 загружают гидролизат и концентрированный раствор едкого кали, после чего в вакууме (остаточное давление 100-150 Па) при перемешивании нагревают аппарат до 453-463 К. После начала отбора деполимеризата продолжают непрерывно подавать гидролизат и водный раствор едкого кали со скоростью, равной скорости отбора циклосилоксанов. Щелочь расходуется лишь на взаимодействие с окисляющимися примесями (карбонильного характера) и с соединениями, содержащими кремнийгидридные группы:



Пары циклосилоксанов конденсируются в двух дублированных конденсаторах 4, охлаждаемых водой. Последний конденсатор соединен с вакуум-насосом 9. Конденсат собирается в сборниках 5. Деполимеризат сушится хлоридом кальция или цеолитом в осушителе 6. Осушенный деполимеризат с содержанием влаги не более 0,01% через фильтр 7 направляется на полимеризацию. Кубовый остаток периодически сливается во второй деполимеризатор - 8, по заполнении которого его содержимое нагревают до 493 К в вакууме. Дополнительное количество получаемых циклосилоксанов конденсируется в конденсаторе 4 и собирается в сборниках 5. Далее циклосилоксаны обрабатывают вместе с основным количеством деполимеризата. В аппарате 8 остается сухой остаток, обладающий пирофорными свойствами. Кубовые остатки вторичной деполимеризации, представляющие собой смесь едкой щелочи и силоксанов, растворяются в воде и направляются на нейтрализацию.

В процессе деполимеризации получается смесь циклосилоксанов следующего состава: 1-2% тример, 85% тетрамер, 13-14% пентамер. Эта смесь без разделения полностью идет на получение полидиметилсилоксанового каучука.

16.4. МОНОМЕРЫ

ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ

Рассмотренные способы не позволяют получать индивидуальные циклосилоксаны, например циклотрисилоксаны, которые необходимы для синтеза модифицированных силоксановых каучуков.

Полимеризация циклосилоксанов является в настоящее время основным методом получения силоксановых каучуков, применяемых в промышленности. Важнейшим циклосилоксаном, который использует ряд зарубежных фирм, является октаметилциклотетрасилоксан. Применяются также и другие циклосилоксаны, свойства которых приведены в таблице 16.2.

Таблица 16.2

Свойства важнейших циклосилоксанов, применяемых для получения кремнийорганических полимеров.

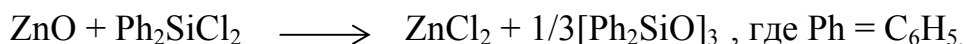
Циклосилоксан	Т. кип., К (Р, Па)	Т. пл., К	d_4^{20}	n_D^{20}
Октаметилциклотетрасилоксан	443-444	290,4	0,9558	1,3968
Гесаметилциклотрисилоксан	407-408	357,0	-	-
1,3,5-Триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксан:				

цис-изомер	438-458 (14,7)	372,5	-	-
транс-изомер	463 (14,7)	312,5	1,1062	1,5397
1,1,3,3,5-Пентаметил-5-фенилциклотри- силоксан	508		1,0185	1,4550
1,1-Диметил-3,3,5,5-тетрафенилциклотри- силоксан	-	361,2- 361,7	-	-
1,3,5,7-Тетраметил-1,3,5,7-тетрафенил- циклотетрасилоксан	-	404-405	-	-
1,1,3,5,7-Пентаметил-3,5,7-трифенил- циклотетрасилоксан	423 (4,9)	237	1,0805	1,5134
1,1,3,3,5,7-Гексаметил-5,7-дифенилцикло- тетрасилоксан	440-441 (68,6)	-	1,0602	1,4881
1,1,3,5,5,7-Гексаметил-3,7-дифенилцикло- тетрасилоксан	443-446 (68,6)	-	1,0636	1,4878
1,1,3,3,5,5,7-Гептаметил-7-фенилцикло- тетрасилоксан	384-386 (68,6)	-	1,0163	1,4490
Гексафенилциклотрисилоксан	563-573 (9,8)	461	-	-
1,1,3,3-Тетраметил-5,5-дифенилциклотри- силоксан	-	335-337	-	-
Октафенилциклотетрасилоксан	603-613 (9,8)	473-474	-	-
1,1,5,5-Тетраметил-3,3,7,7-тетрафенил- циклотетрасилоксан	-	404-405	-	-
1,1,3,3-Тетраметил-5,5,7,7-тетрафенил- циклотетрасилоксан	-	345	-	-
1,1,3,3,5,5-Гексаметил-7,7-дифенилцикло- тетрасилоксан	439-443 (78,4)	-	1,0623	1,4880
Гексаэтилциклотрисилоксан	390 (98,0)	287	0,9555	1,4308
1,1,3,3,5,5-Тетраметил-5,5-диэтилцикло- трисилоксан	329 (58,8)	265	0,9583	-
1,1,3,3,5,5-Гексаметил-7,7-диэтилцикло- тетрасилоксан	320-322 (24,5)	-	0,9566	1,4092
1,1,5,5-Тетраметил-3,3,7,7-тетраэтил- циклотетрасилоксан	348 (4,9)	205	-	1,4155
Октаэтилциклотетрасилоксан	431-432 (98)	223	0,9594	1,4340
1,3,3,5,5-Пентаметил-1-β-цианоэтилцикло- трисилоксан	354 (29,4)	-	1,0173	1,4180
1,3,5-Триметил-1,3,5-трис-(3,3,3- трифторпропил)-циклотрисилоксан: цис-изомер	377 (39,2)	257,5	-	-
транс-изомер		308,5		

16.4.1. Получение гексаорганосилоксанов

Для получения гексаорганосилоксанов с выходом, близким к количественному, продукты гидролиза диорганодихлорсиланов подвергают каталитической перегруппировке над гидроксидом щелочного металла при 473-673 К в кубе ректификационной колонны в вакууме или в токе инертного газа. Из куба отбирается целевой продукт, а высшие фракции возвращаются на перегруппировку. Так, гексафенилциклотрисилоксан, который используется для синтеза фенолсодержащих силоксановых каучуков, получают либо непосредственно из дифенилдихлорсилана, либо через дифенилсиландиол.

Прямой синтез гексафенилциклотрисилоксана из дифенилдихлорсилана осуществляют его взаимодействием с оксидом цинка в присутствии инертных растворителей. Экзотермическая реакция протекает согласно уравнению



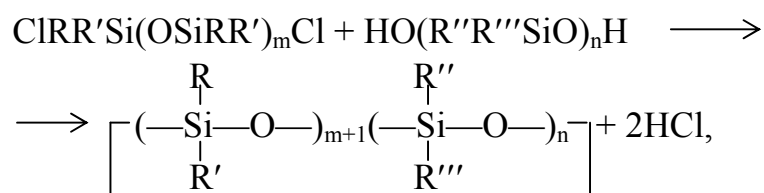
Выход целевого вещества составляет 96%.

Таким же образом реагируют CuO, PbO, Ag₂O, MnO₂, CuSO₄, FeSO₄ и др.

При нагревании дифенилсиландиола с концентрированной соляной кислотой в растворителе гексафенилциклотрисилоксан образуется с выходом 75%. При взаимодействии дифенилсиландиола и амина в запаянной трубке при 338 К гексафенилциклотрисилоксан образуется с выходом 98%.

Гексафенилциклотрисилоксан является трудно полимеризуемым мономером, что связано с его высокой реакционной способностью в побочных превращениях и высокой температурой плавления (462 К). При его полимеризации могут образовываться блочные сополимеры.

Эти трудности устраняются, если в качестве мономеров применять циклосилоксаны смешанного характера, т.е. содержащие различные силоксановые звенья в одном цикле. На их основе в мягких условиях можно получать полимеры со статистическим распределением модифицирующих звеньев. Такие циклосилоксаны синтезируют с удовлетворительными выходами методом гетерофункциональной конденсации силан- или силоксандиолов с дихлорсиланами или α,ω -дихлордисилоксанами в растворе в присутствии акцепторов хлорида водорода (аминов):



где R, R', R'', R''' - замещенные или незамещенные органические радикалы; m и n - целые числа (m может быть равно 0); (m + n) ≥ 3.

При увеличении основности амина выход циклосилоксана повышается.

Другим общим способом получения циклосилоксанов, содержащих различные силоксановые звенья в цикле, является совместный гидролиз двух или более диорганодихлорсиланов с последующей каталитической перегруппировкой в вакууме образующихся продуктов. В промышленности метод согидролиза используют при получении винилсодержащего мономера для синтеза каучуков типа СКТВ.

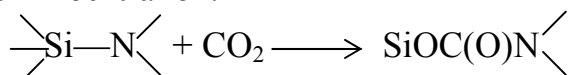
16.4.2. Получение кремнийорганических уретанов

По типу связи кремнийорганического заместителя с остатком карбаминной кислоты все кремнийорганические уретаны можно объединить в две основные группы: кремний- и карбофункциональные. В группу кремнийфункциональных соединений входят уретаны с SiO- и SiN-связями, т.е. соединения с непосредственно связанными органосилильной и карбаминной группировками.

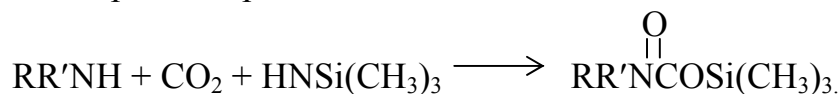
Карбофункциональные производные карбаминной кислоты содержат органосилильный остаток в аллильном или арильном заместителе эфирной или амидной части молекулы.

Синтез O-силилуретанов

В 1962 г. Г. Гридервельд показал возможность получения O-силил-уретанов карбоксилированием аминсиланов:



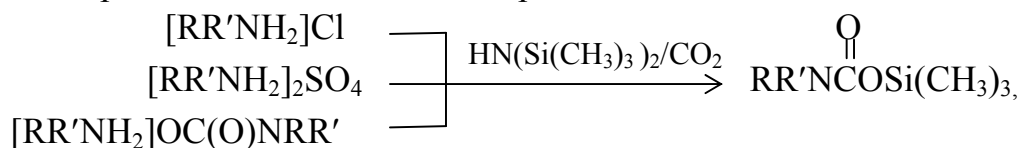
Однако данным путем нельзя получать любые O-силилуретаны. Другим и, пожалуй, самым удобным способом получения O-силилуретанов является их синтез по реакции N-силоксикарбонилирования:



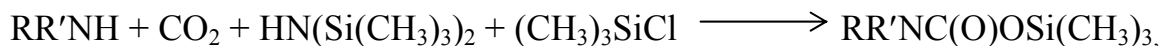
Этот прием позволяет получать любые, в том числе и N-ароматические, O-силилуретаны.

Для получения O-силилуретанов используют также следующие способы:

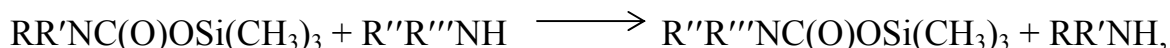
- карбоксилированием солей аминов в среде гексаметилдисилазана



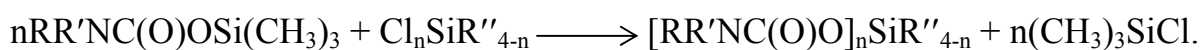
- карбоксилированием смеси амина, гексаметилдисилазана и триметилхлорсилана



- по реакции переаминирования



- по реакции пересилилирования



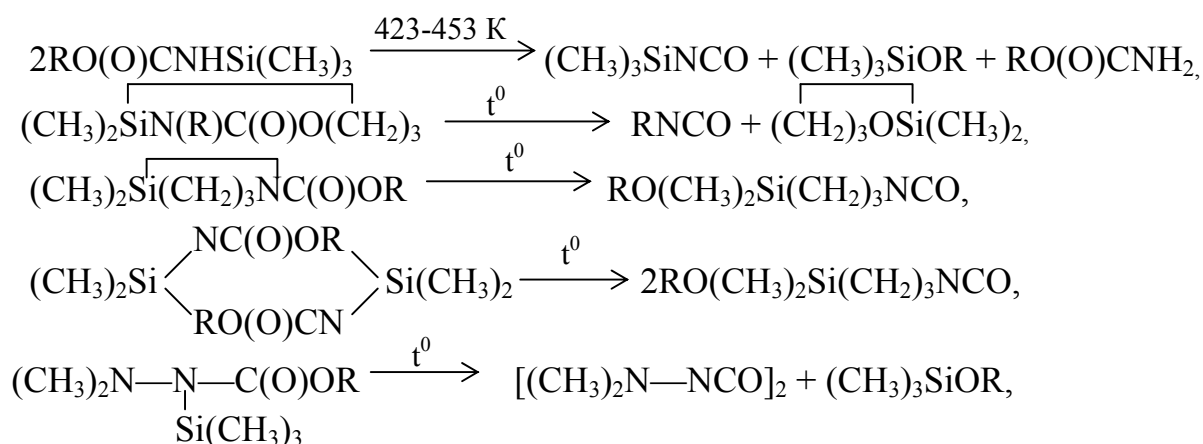
На основе органических диизоцианатов силандиолов получены полимерные продукты с ценными свойствами. Например, в результате прессования аддукта $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$ с гексаметилендиизоцианатом при 523 К и давлении 60 МПа был получен полимер с теплостойкостью по Вика 373 К, удельной ударной вязкостью по Динстату 20-30 кгс·см/см², твердостью по Бринеллю 5,15 кг/мм².

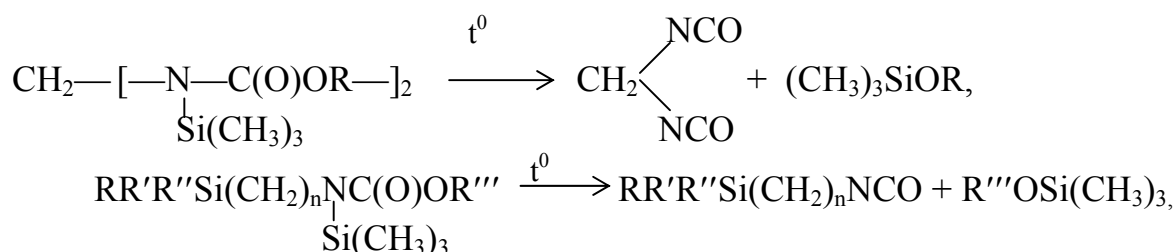
$(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ вводят как дополнительный кремнийорганический компонент в реакции карбофункциональных кремнийорганических диолов с диизоцианатами.

Полиуретаны на основе линейных силандиолов легко гидролизуются, но наличие силоксановой сетки резко повышает гидролитическую стабильность.

Синтез N-силилуретанов

N-Силилуретаны используют в синтезе органических и кремнийорганических изоцианатов:





где $n = 1 \div 3$.

В прикладном отношении поли-N-силилуретаны представляют интерес в связи с хорошей совместимостью с кровью, что позволяет использовать их в приборах и аппаратах, в которых имеются контактирующие с кровью поверхности. Приборы из таких полимеров могут использоваться для прямого вживания в тело или экстракорпорального кровообращения. К ним относятся приборы, облегчающие кровообращение, внутриартериальные баллоны и насосы различных типов для циркуляции крови.

В основе методов синтеза N-силилуретанов лежат реакции силильной защиты и ацилирования аminosилаэнов хлорформиатами.

Синтез уретанов на основе гликоксисиланов

Олиго- и полиуретаны этого типа получают на основе кремний-содержащих оксипроизводных вида $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}'\text{OH})_{4-n}$, где $\text{R}=\text{Alk}$ или Ar , $\text{R}'=\text{Alkylen}$ или Arylen , а $n = 0 \div 2$. В результате поликонденсации с ди- или полиизоцианатами они образуют полимеры, силильная и уретановая группировка в которых разделены оксиалкил(арил)еновым соединительным мостиком:



Существует целый ряд кремнийорганических полиуретанов на основе алкилгликоксисиланов. Свойства этих полимеров в большой степени зависят от температуры отверждения. Так, кремнийорганический полиуретан на основе биурета гексаметилендиизоцианата, отвержденный при комнатной температуре, имеет прочность 151 кгс/см^2 , а при 373 К — уже 468 кгс/см^2 .

Кремнийорганические полиуретаны этого вида сочетают ряд высоких физико-механических показателей и отличаются хорошим товарным видом. Например, кремнийорганические покрытия, полученные на основе $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_3$, $\text{CH}_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_3$ и $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$, отвержденные при комнатной или повышенной темпе-

ратуре, обладают гладкой, блестящей поверхностью с хорошей адгезией к металлам или дереву.

Прозрачные, гладкие, блестящие покрытия получают также структурированием полиэфиров и полиуретанов алкоксисиланами. Такие покрытия обладают хорошей адгезией к различным материалам и хорошими физико-механическими свойствами (табл. 16.2).

Таблица 16.2

Характеристики кремнийорганических полиуретанов*.

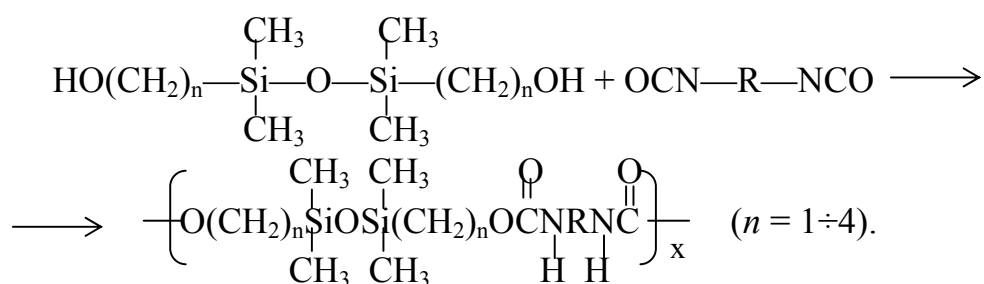
Кремнийорганический полиуретан	Соотношение Si:гликоль	Адгезия к стали при 293 К, МПа	Износ массовый $1 \cdot 10^{-5}$ г/см ² ·м
$C_6H_4[SiO(CH_2)_4OH]_2$	1,1÷1	31,1	600
$C_6H_4[Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2A]_2^{**}$	1,1÷1	36,4	356
	1,25÷1	38,4	450
$O[Si(CH_3)_2C_6H_4Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2A]_2$	1,1÷1	20,0	422
$C_6H_4[CH_3SiC_6H_5OSi(CH_3)_2A]_2$	1,1÷1	32,1	380
$C_6H_4OC_6H_4[Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2A]_2$	1,1÷1	—	415,7
$C_6H_4OC_6H_4[CH_3SiC_6H_5OSi(CH_3)_2A]_2$	1,1÷1	31,0	362,6

* В качестве полиизоцианата использовали аддукт толуилендиизоцианата (ТДИ) с триметилпропаном,

** А = (CH₂)₃ОН.С

Синтез карбофункциональных кремнийорганических диолов

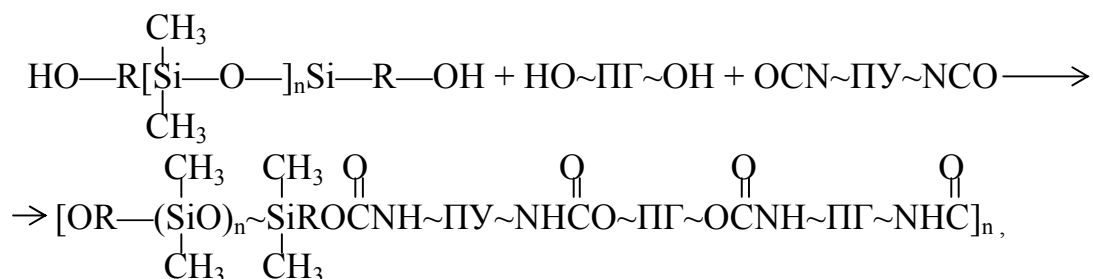
При взаимодействии карбофункциональных кремнийорганических диолов с органическими диизоцианатами образуются кремнийорганические полиуретаны. По существующей технологии в реакцию с диизоцианатами вводят или собственно карбофункциональные кремнийорганические диолы или их смеси с органическими гликолями:



Полученные таким образом кремнийорганические полиуретаны используют в качестве покрытий, отличающихся высокой твердостью и хорошей адгезией. С увеличением длины алкиленовой группы возрастает механическая прочность покрытий при прямом и обратном ударах. Образцы, с повышенным содержанием диметилсилоксигрупп имеют более низкие твердость и разрушающее напряжение при растяжении. Это обусловлено гибкостью диметилсилоксановых блоков, а также их слабым межмолекулярным взаимодействием.

Наличие силариленовых группировок придает кремнийорганическим полиуретанам повышенные термо-, морозо- и радиационную стойкость, высокие адгезионные, механические и диэлектрические показатели.

Более сложные композиции образуются при использовании кремнийорганических гликолей при миграционной полимеризации органического полиола с изоцианатом:



где ПГ- звено полигликоля, ПУ- звено полиуретана.

В зависимости от соотношения гликолевого и изоцианатного компонентов образуются промежуточные олигомеры с концевыми гидроксильными группами. Поэтому для отверждения получаемых олигомеров используют соответственно полиизоцианаты, например аддукт тригидроксиметилпропана с толуилендиизоцианатом или органические полиолы типа полиэфиров с концевыми гидроксильными группами.

Введение в макромолекулы полиуретанов Si—O—Si-связей значительно повышает их термостойкость. В зависимости от количества силоксановых фрагментов и типа обрамляющих их органических заместителей температура начала термического распада кремнийорганических полиуретанов колеблется от 523 до 598 К.

Эти полиуретаны используются как термостойкие, гидрофобные лаки, эластомеры и резины, покрытия с хорошей адгезией к металлическим и деревянным поверхностям, герметики, прокладки, амортизаторы, пленки. Их применяют в качестве термоизоляционных и электроизоляционных материалов, отличающихся кроме того и химической стойкостью.

Важную роль кремнийорганические полиуретаны играют в производстве пенополиуретанов. Они понижают поверхностное натяжение системы, а также

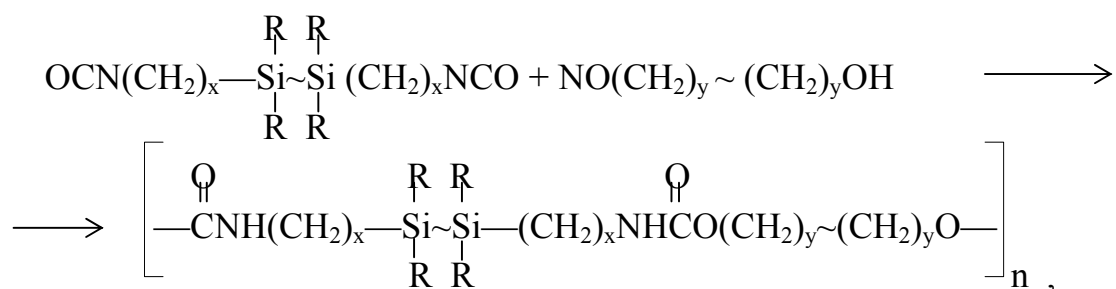
способствует достижению высокой степени диспергирования компонентов в массе, выступая в качестве стабилизатора пены в момент образования.

В производстве органических полиуретанов применяются также пенополиуретаны, в которые кремний входит в составе кремнийорганического дигидроксипроизводного.

На основе этих кремнийорганических полиуретанов изготавливают эластичные, гибкие, мягкие и жесткие пены с закрытыми или открытыми порами, улучшенной гидростабильностью, огне- и термостойкостью.

Синтез продуктов конденсации кремнийорганических изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями

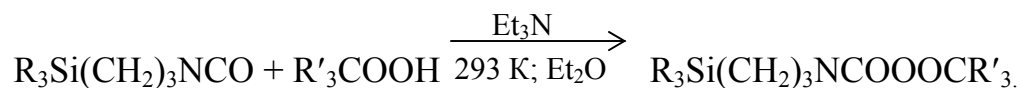
Другим вариантом получения карбофункциональных кремнийорганических полиуретанов является взаимодействие кремнийорганических изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями по схеме



где R = Alk, Ar; x, y ≥ 1.

Часто первичные аддукты в реакциях кремнийорганических изоцианатов и диизоцианатов со спиртами и гликолями являются полупродуктами для дальнейших превращений. Их используют для получения кремнийорганических полиуретанов, пенополиуретанов и стабилизаторов поливинилхлорида.

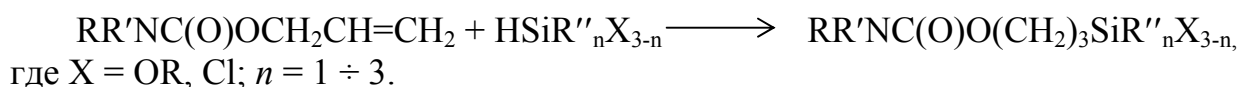
Аналогично спиртам взаимодействуют с кремнийорганическими изоцианатами гидропероксиды в присутствии триэтиламина:



Образующиеся силилацильные пероксиды применяют в качестве связующих при получении слоистых материалов, отвердителей ненасыщенных органических смол, для склеивания полимерных и неметаллических материалов типа силикатов.

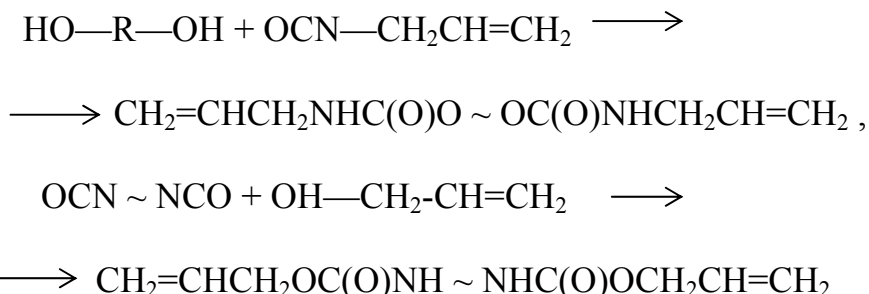
**Синтез мономеров
для кремнийорганических полиуретанов, получаемых
по реакции гидросилилирования**

Реакция гидросилилирования является универсальным методом формирования углеводородного соединительного мостика между атомом кремния и уретановой группировкой. В итоге получаются те же полимеры, что и при использовании соответствующих карбофункциональных кремнийорганических полимеров. Так, из О-алкенилуретанов были получены кремнийорганические уретаны с различным числом функциональных заместителей у атомов кремния:



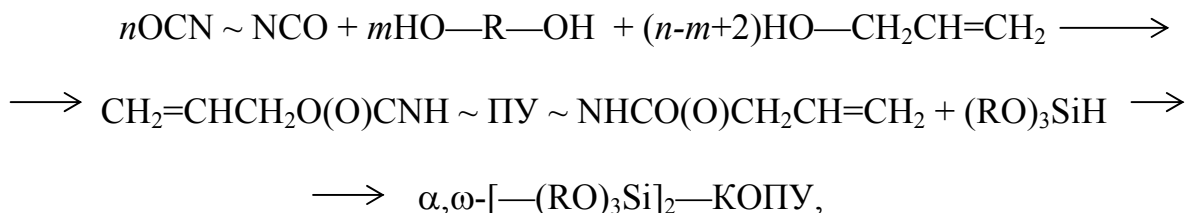
Эта реакция нашла широкое применение в синтезе кремнийорганических полиуретанов на основе полисилоксанов с Si—H-связями и олигоуретанов, содержащих C >= C < и NCO-группы.

Как правило, сначала осуществляют реакцию олигомеров (AlNCO или Al-OH соответственно) с соединениями, содержащими концевые OH- или NCO-группы:



с последующим гидросилилированием преполимера силоксанами или силанами с Si—H-группами.

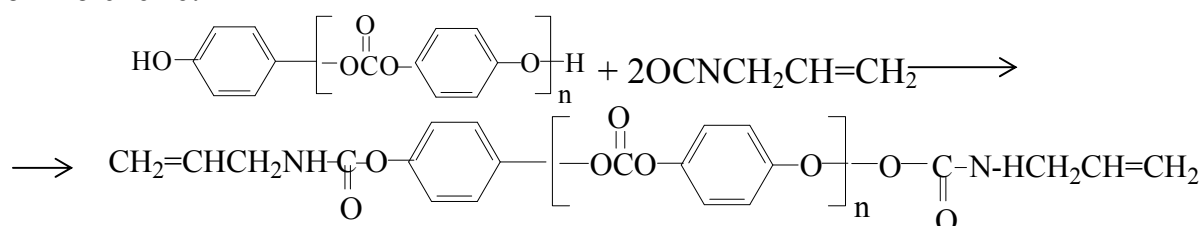
Реакция гидросилилирования используют также для получения кремнийорганических полиуретанов (КОПУ) с концевыми алкокси- или ацетоксигруппами:



где R = CH₃, C₂H₅, Alk; n = 2 ÷ 3.

Кремнийорганические полиуретаны, полученные по реакции гидросилилирования, используются как полупродукты в производстве модифицированных пенополиуретанов.

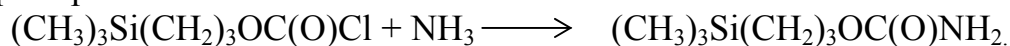
Кремнийсодержащие карбонатоуретаны можно получать путем взаимодействия олигокарбонатов на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана, 9,9-бис(4-оксифенил)флуорена, 2,2-бис(4-гидроксифенил)норборнана, бис(4-гидрокси-3,5-диметилфенил)сульфона, 1,1-бис(4-гидроксифенил)циклогексана с аллилизониатом по схеме:



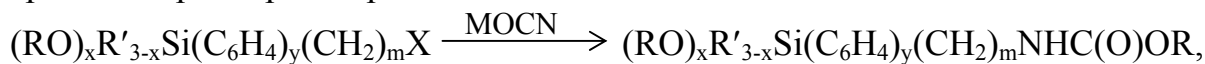
Полученные преполимеры затем гидросилилируют полидиметилсиланом. Такие кремнийорганические полиуретаны используют для изготовления газоразделяющих мембран.

**Синтез мономеров
для кремнийорганических полиуретанов, получаемых на основе
кремнийорганических бисхлорформиатов**

Кремнийорганические хлорформиаты энергично взаимодействуют с аммиаком, например:



Подобные этим уретанам карбофункциональные кремнийсодержащие уретаны с обратным расположением карбаминовой группировки получают и по реакции галогеналкилсиланов с щелочными солями циановой кислоты и спиртом в среде полярных растворителей:

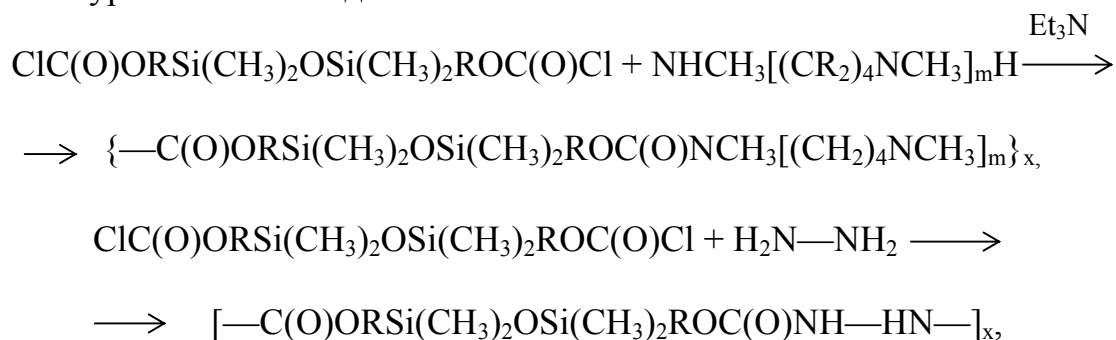


где R, R' = Alk, Ar; M = K, Na; X = Cl, Br; x = 1÷3.

Эти уретаны используются как мономеры для получения силоксановых сополимеров и как пропитывающие агенты для придания водоотталкивающих свойств различным субстратам.

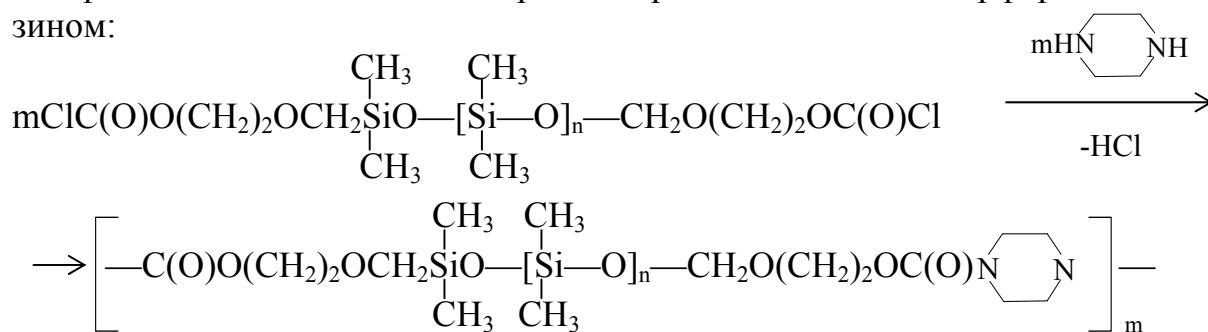
Взаимодействие кремнийорганических бисхлорформиатов с ди- и триаминами, а также с гидразином позволяет получать растворимые в бензоле, ацетоне,

эфире олигомеры с температурой стеклования для олигоуретанов от 228 до 221 К и олигобисуретанов от 230 до 273 К:



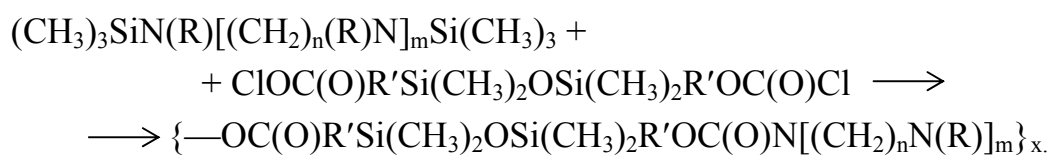
где R = CH₂, (CH₂)₃, (CH₂)₂OCH₂, (CH₂)₃C₆H₄; x = 2, 3; m = 1, 2.

Высокомолекулярные кремнийорганические полиуретаны получают также межфазной поликонденсацией кремнийорганического бисхлорформиата с пиперазином:



По аналогичной схеме с кремнийорганическими бисхлорформиатами реагируют этиленгидразин и дигидразиды адипиновой, себаценовой и терефталевой кислот с образованием олигомерных продуктов.

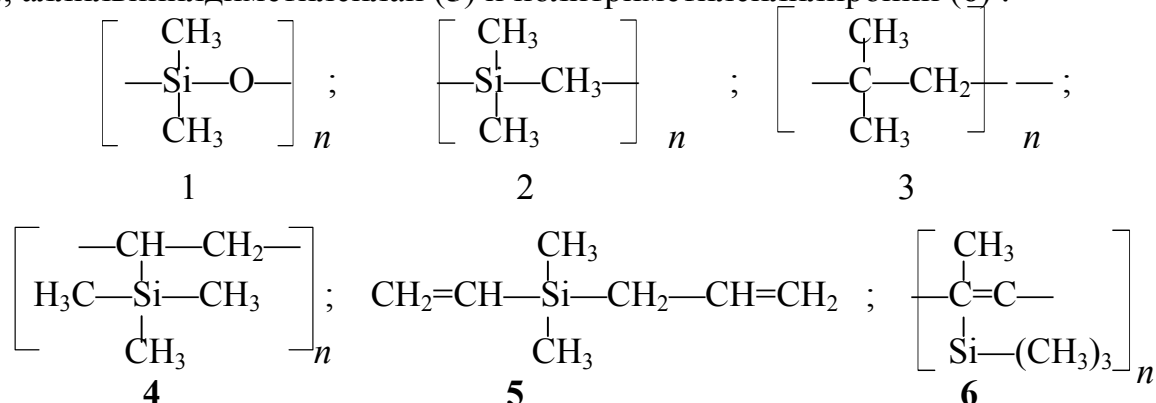
Применение вместо диаминов и дигидразинов их α,ω -бис(триметилсилил)производных существенно упрощает процесс, так как вместо агрессивного HCl выделяющийся триметилхлорсилан в условиях реакции инертен и легко удаляется:



Из таких полимеров изготавливают газоразделяющие мембраны.

16.5. МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛИКРЕМНИЙУГЛЕВОДОРОДОВ - СЕЛЕКТИВНО-ПРОНИЦАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Кремнийорганические мономеры давно известны как материалы для газо-разделительных мембран. К полимерам такого типа относятся полидиметил-силоксан (1), полисиламетилен (2), полиизобутилен (3), поливинилтриметилсилан (4), аллилвинилдиметилсилан (5) и политриметилсилилпропин (6):



Поливинилтриметилсилан (4) обладает наиболее эффективными газоразделяющими свойствами. Производство винилтриметилсилана и поливинилтриметилсилана, а также газоразделяющих мембран из поливинилтриметилсилана освоено в промышленном масштабе в России и некоторых других странах.

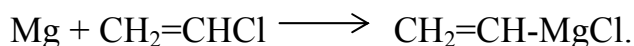
Ниже приведены области применения мембран на основе поливинилтриметилсилана.

Процесс	Области применения
Обогащение кислородом воздуха	Медицина (лечение дыхательной недостаточности) Биотехнология (подачи O ₂ в ферментеры) Очистка сточных вод Питание горелок и печей Процессы окисления в химической промышленности и т.д.
Получение технического азота из воздуха	Хранение топлив и других химических продуктов (инертный агент)
Регулирование состава смесей O ₂ —CO ₂ —N ₂	Длительное хранение овощей и фруктов
Разделение смесей H ₂ + N ₂ H ₂ + CH ₄ H ₂ + CO	Химическая, нефтехимическая и нефтеперерабатывающая промышленность

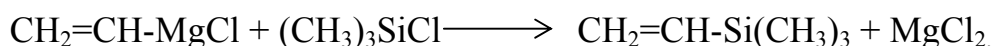
Наиболее широкое распространение получили аппараты для обогащения воздуха медицинского назначения, а также крупнотоннажные установки разделе-

ния смесей $N_2 + H_2$ в некоторых нефтехимических технологических потоках с целью получения технического азота и водорода.

Производство винилтриметилсилана осуществляется периодическим методом путем винилирования триметилхлорсилана через магнийорганические соединения в среде тетрагидрофурана. На первой стадии получают винилмагнийхлорид (реактив Нормана):



Далее синтезируют собственно винилтриметилсилан:

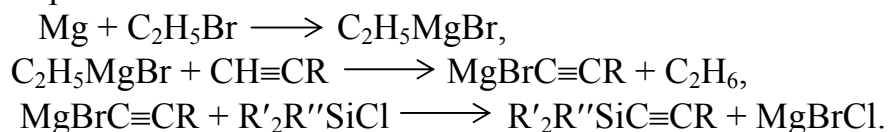


Получаемый по этой технологии винилтриметилсилан представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с т. кип. 328-329 К с содержанием целевого вещества не менее 99,9%.

Эффективными свойствами мембран обладает также политриметилсилилпропин, получаемый полимеризацией триметилсилилпропина. В настоящее время уже определены основные направления разработки новых мембранных процессов, в которых будут использованы мембраны на основе политриметилсилилпропина:

1. Газоразделение – крупнотоннажные мембранные модули получения воздуха, обогащенного кислородом, для энергетических установок;
2. Пароразделение - выделение углеводородов (C_2-C_4) из природного газа и сбросовых газов нефтепереработки;
3. Первопарация - выделение органических компонентов из водных сред (фенола и его производных из промышленных стоков, этанола и бутанола из ферментационных смесей в биореакторах).

Синтез дизамещенных кремнийсодержащих ацетиленов осуществляется следующим образом:



Выход триалкилсилилпропина в зависимости от условий составляет от 40 до 70%.

Синтез триметилсилилпропина включает следующие стадии:

- получение этилмагнийбромиды из магния и бромистого этила;
- взаимодействие этилмагнийбромиды с метилацетиленом с образованием магнийбромметилацетилена (реактив Иоцича);
- реакция магнийбромметилацетилена с триметилхлорсиланом с образованием триметилсилилпропина.

Синтез ведут в среде тетрагидрофурана при 313-343 К.

Принципиальная технологическая схема процесса получения триметилсилпропина приведена на рис. 16.8.

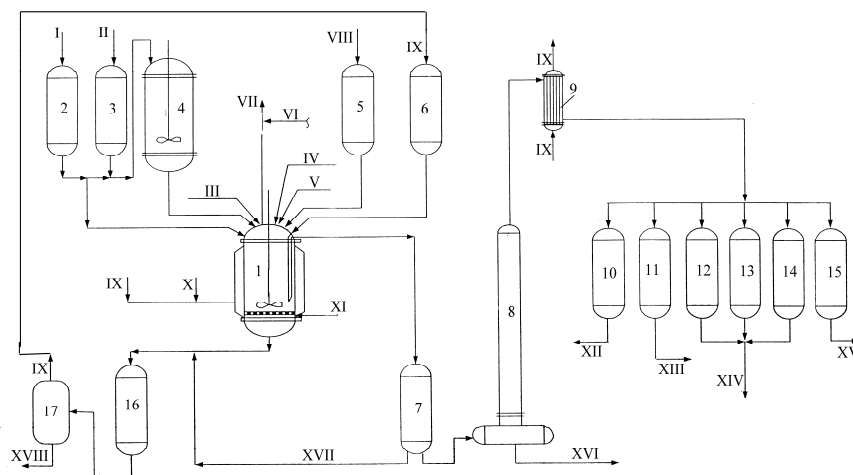


Рис. 16.8. Принципиальная технологическая схема процесса получения триметилсилпропина (с использованием МАФ)

1 – реактор; 2, 3, 16 – емкости; 4-7 – мерники; 8 – ректификационная колонна; 9 – холодильник; 10-15 – сборники; 17 – испаритель.

Потоки: I – тетрагидрофуран; II – C_2H_5Br ; III – C_2H_5MgBr ; IV – магний; V – иод; VI – азот; VII – легкие углеводороды; VIII – триметилхлорсилан; IX – вода; X – горячая вода; XI – МАФ; XII – азеотроп тетрагидрофуран-вода; XIII – тетрагидрофуран-возврат; XIV – промежуточные фракции; XV – триметилсилпропин; XVI – кубовый остаток; XVII – водный слой; XVIII – соли

Технология получения мономера основана на магниорганическом синтезе с использованием промышленных продуктов – триметилхлорсилана и метилацетилен-алленовой фракции (МАФ) – и включает узел синтеза и блок выделения мономера экстрактивной дистилляцией.

Все три стадии синтеза триметилсилпропина проводят последовательно в одном реакторе 1, снабженном мешалкой, конденсатором – змеевиковым холодильником и рубашкой. В реактор загружают стружки магния, иод (0,3% (мас.) от массового веса магния). Процесс проводят при 333-353 К в атмосфере азота.

Следующая стадия – взаимодействие полученного этилмагнийбромида с метилацетиленом с образованием реактива Иоцича. В реактор подают газообразную МАФ при 318-323 К. Углеводородный слой из мерника 7 направляют в куб ректификационной колонны 8, далее полупродукты и продукты собирают в сборниках 10-15. Промежуточные фракции собирают в сборники 12-14 с содержанием триметилсилпропина до 70%, 70-90% и 90-98% соответственно. Кубовый оста-

ток из колонны 8 направляется на сжигание. Водно-солевой раствор из мерника 7 поступает в емкость 16, а затем в испаритель 17 для упаривания воды. Солевой остаток из испарителя направляют на захоронение, а конденсат возвращается в процесс.

Газоразделительными свойствами обладают также алкенил- и алкинилтриорганогерманы - структурные аналоги виниловых и ацетиленовых кремнийсодержащих соединений, отличающиеся от них гетероатомом в боковой цепи.

Эта технология разработана в ИНХС им. А.В. Топчиева РАН В.С. Хохломским.

Глава 17

ДРУГИЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ

Наряду с вышеперечисленными мономерами значительное развитие получили специфические исходные соединения для синтеза элементоорганических полимеров. Сюда, в первую очередь, относятся серо-, фосфор-, бор- и металлсодержащие мономеры.

Развитие таких областей современной техники, как ракетостроение и скоростная авиация, требуют создания теплостойких полимерных материалов, которые длительное время могли бы работать при температурах выше 600 К, а также выдерживать кратковременные нагрузки при более высоких температурах. Эти материалы наряду с высокой теплостойкостью должны обладать целым рядом необходимых свойств: гидролитической стабильностью, стойкостью к маслам, органическим растворителям и минеральным кислотам, обладать хорошими электроизоляционными свойствами и быть устойчивыми к радиации. Особый интерес представляют термостойкие полимеры, способные перерабатываться в волокна и пленки.

Химия элементоорганических полимеров в лабораторном масштабе развита довольно хорошо, но объемы промышленного производства невелики и ассортимент выпускаемых материалов пока еще ограничен.

17.1. МОНОМЕРЫ ДЛЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

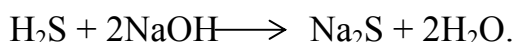
17.1.1. Получение сульфида и полисульфидов натрия

Простейшими серосодержащими мономерами являются сульфиды и полисульфиды натрия. Сульфид натрия Na_2S получается восстановлением сульфата натрия Na_2SO_4 углем при 1073-1273 К в шахтных или вращающихся печах. Восстановление Na_2SO_4 проводят также при помощи газов: H_2 , CH_4 , CO или же технических газов.

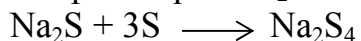


Восстановление водородом $[\text{H}]$ это уже при 823-873 К; его осуществляют во вращающихся печах или во взвешенном слое.

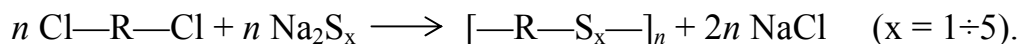
Na_2S может быть получен также при улавливании сероводорода H_2S растворами щелочи:



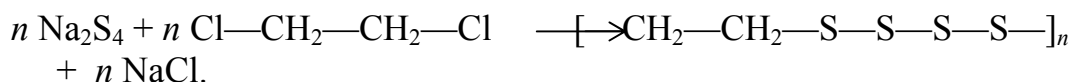
Полисульфиды натрия Na_2S_n ($n = 2 \div 5$) или Na_2S_m ($m = 3 \div 9$) получают при растворении серы в щелочи или в растворах Na_2S .



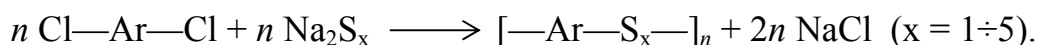
Полисульфиды натрия используют при получении полисульфидных каучуков – тиоколов, отличающихся повышенной стойкостью к действию растворителей и масел:



В качестве полисульфида натрия чаще всего используется Na_2S_4 , а в качестве дихлоралифатического соединения – 1,2-дихлорэтан. Схема синтеза полимера на основе этих соединений может быть представлена в виде:



Более поздние разработки в области серосодержащих мономеров и полимеров привели к получению полифениленсульфидов – продуктов конденсации сульфида или полисульфида натрия с дихлорароматическими соединениями:



В качестве дихлорароматического соединения в синтезе полифениленсульфидов наиболее часто используют *n*-дихлорбензол (1,4-дихлорбензол).

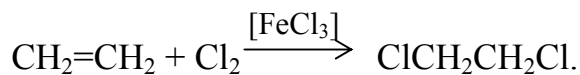
Основными сомономерами сульфида и полисульфида натрия при синтезе серосодержащих мономеров являются 1,2-дихлорэтан и 1,4-дихлорбензол.

17.1.2. Получение 1,2-дихлорэтана

1,2-Дихлорэтан $\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$ - бесцветная летучая жидкость со сладковатым запахом; т. кип. 356,5 К, т. пл. –237,5 К.

Основные методы синтеза 1,2-дихлорэтана :

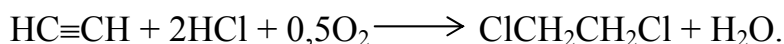
1. Хлорирование этилена в газовой или жидкой фазе в присутствии катализатора



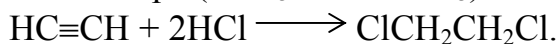
2. Хлорирование этана в газовой фазе



3. Окислительное хлорирование ацетилена в газовой фазе на катализаторе Дикона, например



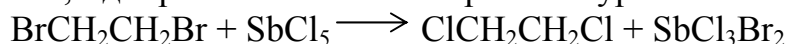
4. Взаимодействие ацетилена с хлористым водородом в присутствии диоксида азота или с хлором в присутствии четыреххлористого углерода в паровой фазе на смешанном катализаторе ($\text{AlCl}_3/\text{NaCl}/\text{FeCl}_3$)



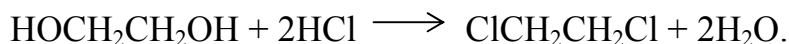
5. Хлорирование хлористого этила хлором или другими хлорирующими агентами, например SbCl_5



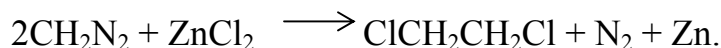
6. Синтез из 1,2-дибромэтана и пятихлористой сурьмы



7. Взаимодействие этиленгликоля с дымящей соляной кислотой, с хлоридами фосфора в присутствии хлоридов цинка или с тионилхлоридом в пиридине, например



8. Синтез из диазометана и хлористого цинка в эфирном растворе



В промышленном масштабе 1,2-дихлорэтан получают двумя методами: прямым хлорированием этилена в жидкой фазе в присутствии катализатора - хлорного железа - или окислительным хлорированием этилена в паровой фазе на катализаторе Дикона.

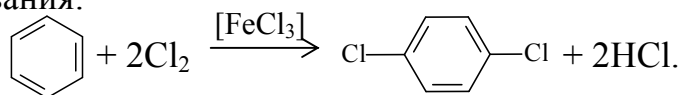
Более подробно процессы хлорирования олефинов рассмотрены в гл. 5.

17.1.3. Получение *n*-дихлорбензола

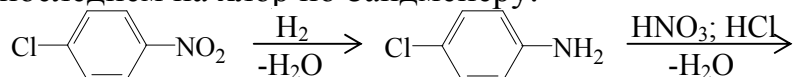
n-Дихлорбензол $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ – кристаллическое вещество белого цвета с характерным запахом. Существует в двух модификациях; т. пл. α -модификации 326,5 К, т. пл. β -модификации 327,0 К, т. кип. 447,5 К.

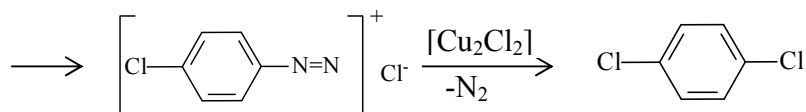
Основные методы синтеза *n*-дихлорбензола:

1. Хлорирование бензола или хлорбензола в присутствии катализаторов – переносчиков хлора - с последующим выделением 1,4-дихлорбензола из продуктов хлорирования:



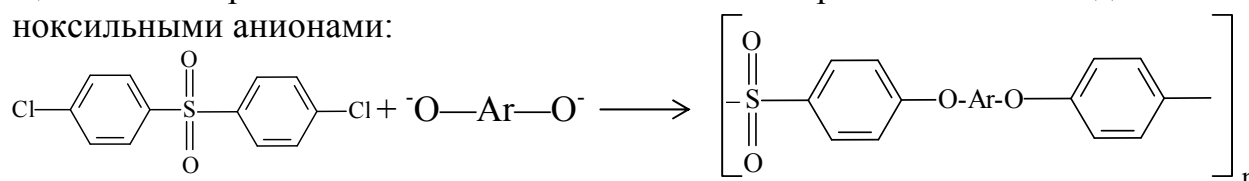
2. Восстановление *n*-хлорнитробензола до *n*-хлоранилина и обмен аминогруппы в последнем на хлор по Зандмейеру:





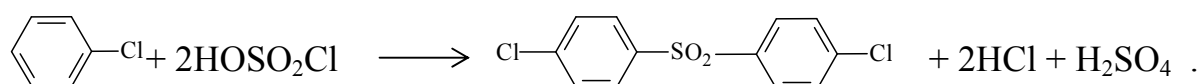
В промышленности 1,4-дихлорбензол получают совместно с 1,2-дихлорбензолом при переработке полихлоридов бензола, являющихся отходами производства хлорбензола.

Значительный интерес представляют также мономеры, содержащие как серу, так и хлор. В ряду подобных соединений наибольший интерес представляет 4,4'-дихлордифенилсульфон, используемый в реакциях синтеза ароматических полисульфонов. Такие полисульфоны получают по реакции нуклеофильного замещения активированных атомов галогена в галогенароматических соединениях фенокисильными анионами:

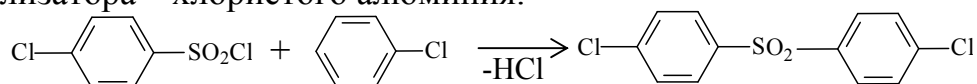


Полимеры, синтезируемые по этой реакции, нашли практическое применение и выпускаются в промышленных масштабах во многих странах. Как правило, для получения полимеров используют динатриевые соли бис-фенолов. 4,4'-Дихлорфенилсульфон может быть получен по одному из трех методов:

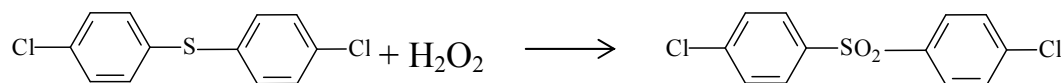
1. Взаимодействием хлорбензола с хлорсульфоновой кислотой, взятой с избытком против стехиометрического соотношения до 50%



2. Конденсацией *n*-хлорбензолсульфохлорида с хлорбензолом в присутствии катализатора – хлористого алюминия:



3. Окислением *n,n'*-дихлордифенилсульфида хромовой кислотой или перекисью водорода:



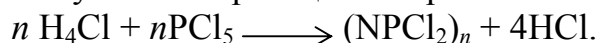
17.2. ФОСФАЗЕНЫ (ФОСФОНИТРИЛЫ)

Одним из перспективных классов элементоорганических полимеров являются полиорганофосфазены $(R_2P=N)_n$ – полимеры, у которых главные неорганические цепи включают повторяющиеся P=N-связи, содержащие по две органические или элементоорганические обрамляющие группы у каждого атома фосфора.

Интерес к этим полимерам обусловлен наличием у них комплекса ценных свойств, таких, как высокие масло- и бензостойкость, эластичность при низких температурах, негорючесть, термическая устойчивость, биологическая совместимость и т.п., причем путем изменения химической природы обрамляющих групп можно получать полимеры с широким спектром свойств.

В связи с неспособностью к полимеризации полностью органозамещенных циклофосфазенов полиорганофосфазены получают замещением атомов хлора в полидихлорфосфазене – продукте полимеризации хлорфосфазенов.

Хлорфосфазены обычно получают по реакции хлористого аммония с пятихлористым фосфором:



Эта реакция приводит к образованию ряда фосфазеновых производных. Обычно с наибольшим выходом образуется циклический тример $(\text{NPCl}_2)_3$, белое кристаллическое вещество с температурой плавления 387 К. Циклический тетрамер $(\text{NPCl}_2)_4$, также белое кристаллическое вещество с т. пл. 401 К, образуется в несколько меньших количествах.

Другими продуктами реакции являются пентамер, гексамер и высшие циклические гомологи, а также линейные маслообразные соединения с блокированными концевыми группами, имеющие структуру $\text{Cl}_3\text{P}=(\text{NPCl}_2)_n=\text{N}-\text{PCl}_4$. Эти продукты разделяют экстракцией растворителями. Например, при экстракции петролейным эфиром отделяются тример и тетрамер, в то время как высшие циклические гомологи и линейные соединения с блокированными концевыми группами нерастворимы в нем, но сравнительно хорошо растворимы в бензоле. Тример и тетрамер можно разделить и очистить перекристаллизацией из гептана или бензола с последующей фракционной сублимацией. В табл. 17.1 приведены температуры плавления и кипения различных фосфонитрилхлоридов. Соответствующие характеристики тримера и тетрамера известны с большой точностью, тогда как эти же константы для высших полимеров известны только приблизительно.

Таблица 17.1. Свойства фосфонитрилхлоридов

Фосфонитрилхлорид	d_4^{20} , кг/м ³	Т. пл., К	Фосфонитрилхлорид	d_4^{20} , кг/м ³	Т, пл., К
$(\text{NHCl}_2)_3$	$1,98 \cdot 10^3$	387	$(\text{NPCl}_2)_6$	-	363-364
$(\text{NPCl}_2)_4$	$2,18 \cdot 10^3$	396,5	$(\text{NPCl}_2)_7$	-	255
$(\text{NPCl}_2)_5$	-	313,5-314			

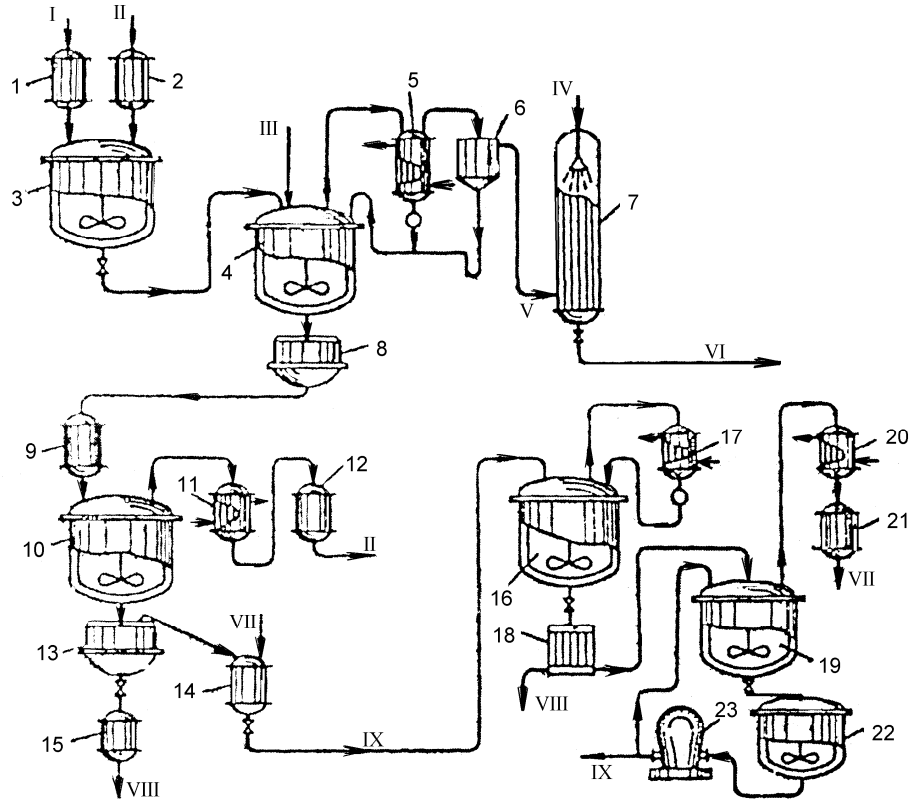


Рис. 17.1. Принципиальная технологическая схема производства тримера фосфорнитрилхлорида

1, 2 – мерники; 3 – смеситель; 4 – реактор; 5, 11, 17, 20 – холодильники; 6 – сепаратор; 7 – колонна; 8, 13 – нутч-фильтры; 9, 12, 21 – приемники; 10, 19 – отгонные кубы; 14, 15 – сборники; 16 – экстрактор; 18 – фильтр-пресс; 22 – кристаллизатор; 23 – ультрацентрифуга.

Потоки: I – хиолин; II – хлорбензол; III – смесь PCl_5 и NH_4Cl ; IV – вода; V – HCl ; VI – сточные воды на биохимочистку; VII – петролейный эфир; VIII – олигомеры; IX – тример

Синтез хлорфосфазенов обычно осуществляют в кипящих растворителях типа тетрахлорэтана, бензола и т.д. В ходе реакции образуется два типа соединений. Циклические хлорфосфазены являются основными продуктами в том случае, когда пятихлористый фосфор добавляют к суспензии хлористого аммония в кипящем тетрахлорэтано в течение 7-8 час. Однако если реакцию проводить в присутствии избытка пятихлористого фосфора, то продукт в основном представляет собой смесь маслообразных линейных полимеров с блокированными концевыми группами строения $(\text{NPCl}_2)_n\text{HCl}_3$, где $n = 10\div 20$.

На основе этих методов синтеза был разработан производственный процесс. Различные модификации этого процесса включают возможное использование монохлорбензола вместо симм-тетрахлорэтана, добавление хлоридов металлов, способных координировать молекулы аммиака, реакцию треххлористого фосфора, хлора и аммиака в инертном растворителе и использование дифференциальных распределительных систем растворителей, состоящих из инертных органических жидкостей и сильных минеральных кислот, для отделения индивидуальных хлорфосфазенов от тримера до пентамера из их смесей.

Принципиальная схема производства тримера фосфонитрилхлорида приведена на рис. 17.1.

Производство тримера фосфонитрилхлорида состоит из двух основных стадий: частичного аммонолиза пентахлорида фосфора; разделения, очистки и кристаллизации тримера.

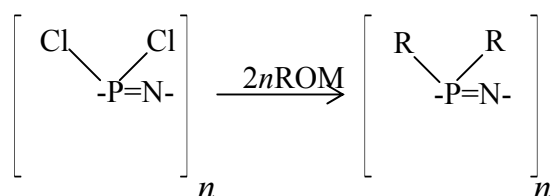
Тример фосфонитрилхлорида представляет собой кристаллический продукт (т. пл. 381-387 К) со слабым запахом, оказывает незначительное раздражающее действие на слизистые оболочки. Тример и тетрамер можно разделять фракционной вакуумной перегонкой, фракционной кристаллизацией или возгонкой в вакууме.

По описанной схеме образуются примерно равные количества тримера и олигомеров. Поскольку маслообразный продукт представляет собой смесь высших олигомергомологов фосфонитрилхлорида, его после очистки можно использовать для получения различных замещенных фосфонитрилхлоридов.

Хлорфосфазены можно также получить с невысоким выходом по реакции пятихлористого фосфора с аммиаком. Добавление раствора пятихлористого фосфора в хлороформе к избытку жидкого аммиака при 223 К приводит к образованию гексааминоциклотрифосфазена $[NP(NH_2)_2]_3$.

Полимеры фосфонитрилхлорида - неорганические каучуки, демонстрирующие исключительные эластические свойства и низкую температуру стеклования. Органические производные полифосфонитрилхлорида – мезофазные или кристаллические вещества, демонстрирующие, в частности, высокую биосовместимость.

Замещение атомов хлора в полидихлорфосфазене может быть осуществлено либо конденсацией с алкоголятами спиртов в органических растворителях, либо взаимодействием непосредственно со спиртами в присутствии третичных аминов.

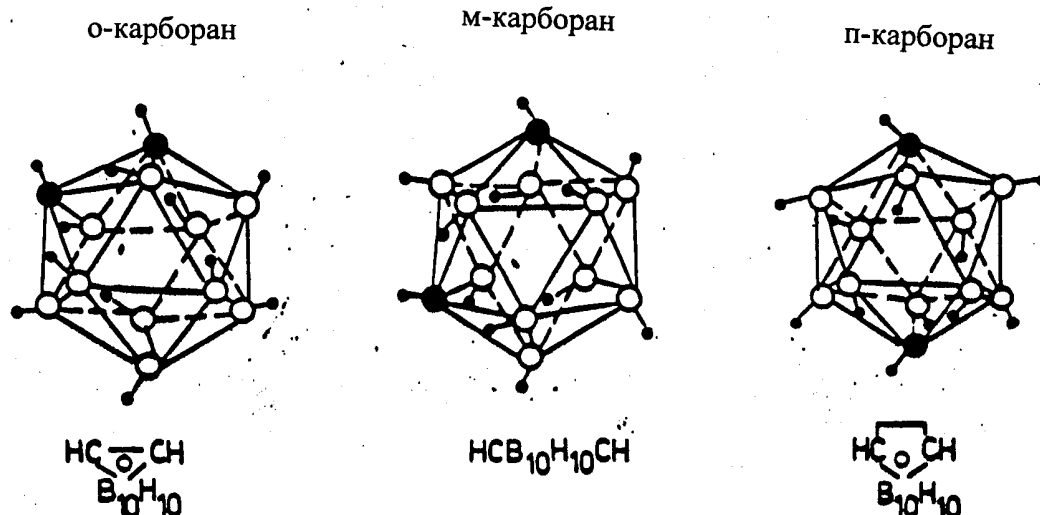


где R=OAlk и OAlk_F, O - арил; M – щелочной металл.

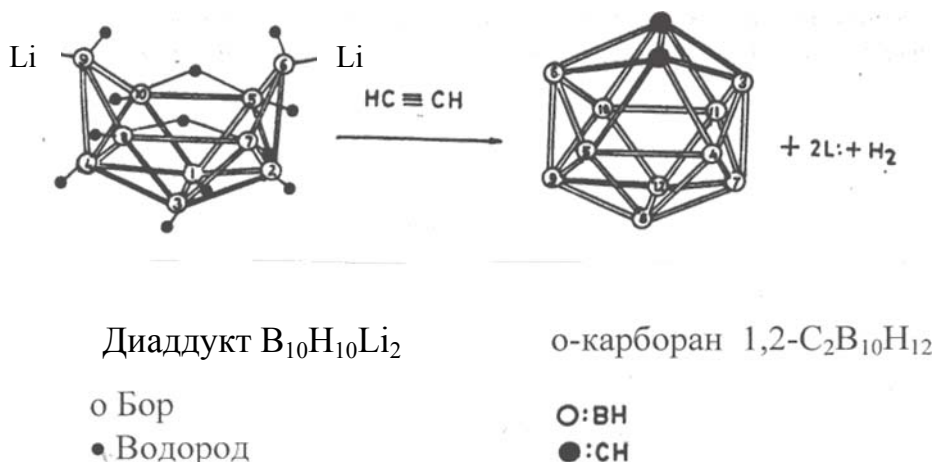
17.3. БОРСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ

Борсодержащие полимеры не относятся к широкораспространенным полимерам, хотя известны уже много десятков лет. Первоначально это были полимеры, полученные из борной кислоты или ее производных или полимеры, полученные гидроборированием ненасыщенных полимеров боранами или их комплексами с аминами – аминоборанами. Использование таких систем было связано с модификацией других полимеров для увеличения прочности и термостойкости.

Настоящий бум в синтезе борсодержащих полимеров начался в 60-е годы, когда в 1962 г. одновременно советскими и американскими химиками было синтезировано новое соединение бора – карборан, почти правильный икосаэдр, в 10 вершинах которого находятся атомы бора, связанные с водородом, а в двух – углерод, связанный с водородом. Он существует в виде трех изомеров: *o*-, *m*- и *p*-карбораны.



Получают *o*-карборан взаимодействием комплекса декаборана с двумя молекулами лиганда – основания Льюиса и нагреванием его с ацетиленом:

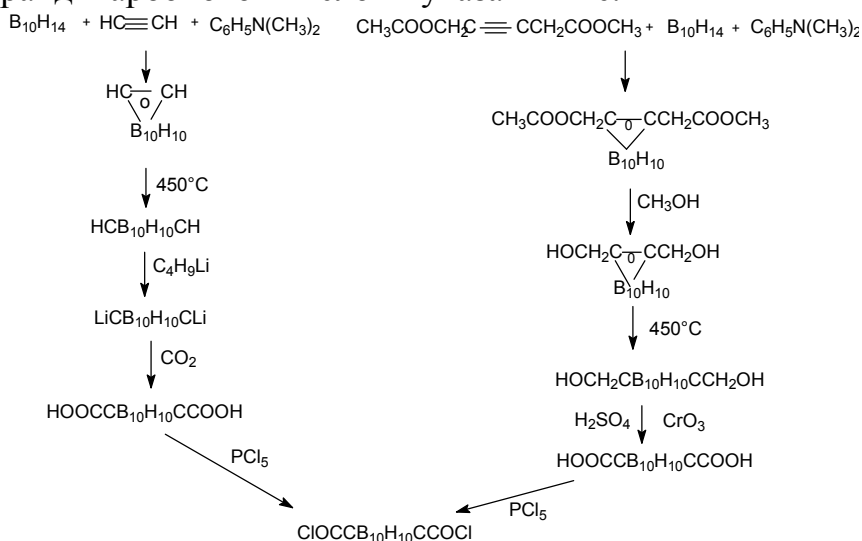


Таким образом, используя замещенные ацетилены, можно синтезировать очень многие производные *o*-карборана.

Второй путь синтеза производных *o*-карборана реализован благодаря электроноакцепторному характеру карборанового ядра, где атомы водорода в связи С—Н имеют кислый характер и легко замещаются на металл при действии литий-алкилов. Обработка Li-карборана диоксидом углерода, альдегидами, галоидалкилами, галогенами и другими соединениями приводит к различным С-функциональным производным *o*-карборана. Например, взаимодействием фениллитий-*o*-карборана с аллилбромидом получен аллилкарборан, при полимеризации которого образуется полимер, содержащий *o*-карборановое ядро в боковой цепи. Аналогично синтезированы изопропенил-*o*-карборан, акрилоил-*o*-карборан и др.

При нагревании *o*-карборана до 743-773 К в инертной атмосфере происходит его изомеризация в *m*-карборан. Нагревание *m*-карборана до 923-973 К в инертной атмосфере приводит к образованию *n*-карборана с очень незначительным выходом (не более 10%), что делает его практически недоступным для синтеза полимеров. Подавляющая часть конденсационных карборансодержащих полимеров получена из С-производных *m*-карборана, которые синтезируют либо изомеризацией соответствующих соединений *o*-карборана, либо из Li-*m*-карборана.

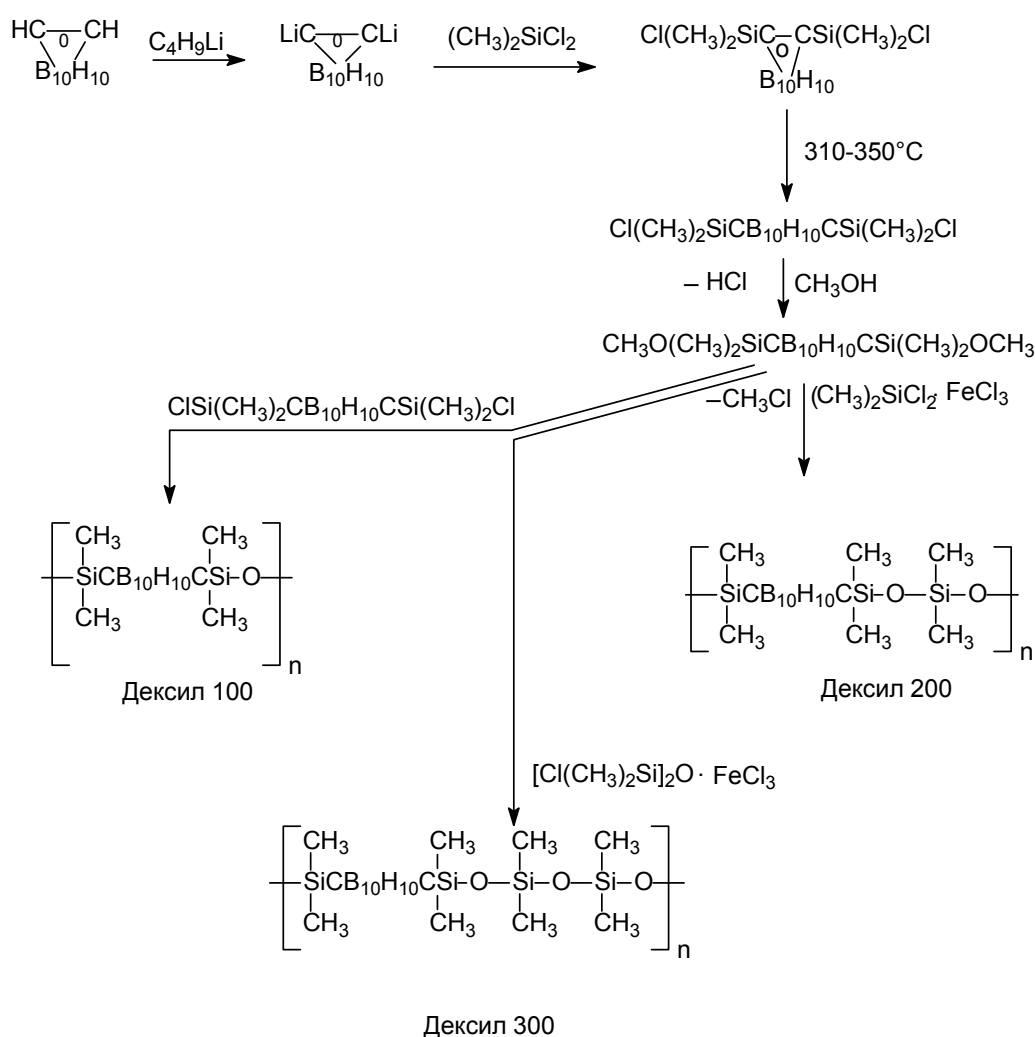
Это относится, например, к 1,7-*m*-карборандикарбоновой кислоте и ее дихлорангидриду, которые являются исходными соединениями для синтеза большого числа полимеров: полиэфиров, полиамидов, полибензимидазолов, полибензоксазолов. Синтетический путь от декаборана до хлорангидрида 1,7-*m*-карборандикарбоновой кислоты указан ниже.



Бис(гидроксиметил)-*o*- и *m*-карбораны – промежуточные соединения на приведенной схеме синтеза 1,7-*m*-карборандикарбоновой кислоты - сами использова-

лись в качестве исходных соединений для получения ароматических полиэфиров, а также феноло-формальдегидных смол.

Среди множества полимеров, синтезированных из производных карборанов, только один класс имеет промышленное значение – это поликарборансилоксаны, известные под торговой маркой "дексил". Их получают конденсацией бис(метоксидиметилсиллил)-*m*-карборана и бис(хлорсиллил)-*m*-карборана с алкилхлорсиланами или алкилхлорсилоксанами в присутствии катализатора:



Эти полимеры являются превосходными высокотемпературными эластомерами.

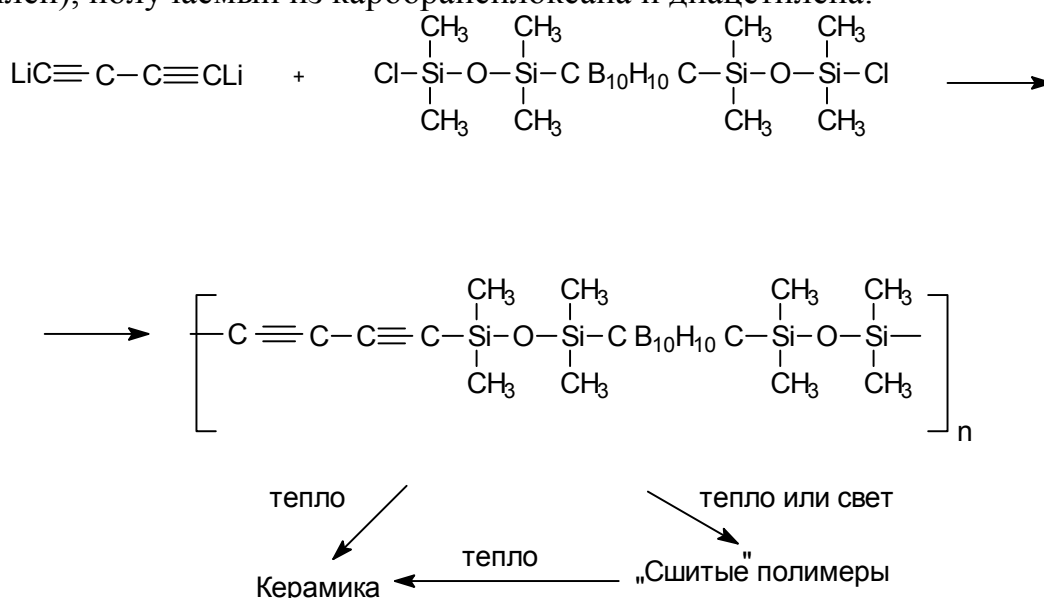
К середине 1980-х – началу 1990-х годов такое свойство карборансодержащих полимеров, как ничтожное изменение массы и объема при пиролизе, послужило импульсом для новых исследований совершенно в особом направлении – создании прекурсоров для полимерной керамики.

Керамические материалы широко используют в аэрокосмической промышленности, в производстве тепловых машин, высокоскоростных режущих инструментов, в электронике, работающей в экстремальных условиях, для изготовления устойчивых к действию кислорода керамических покрытий и т.д.

Полимеры для производства керамики должны быть растворимыми в обычных органических растворителях, плавкими для получения покрытий на изделиях до пиролиза или волокнообразующими для получения соответствующего конечного керамического продукта.

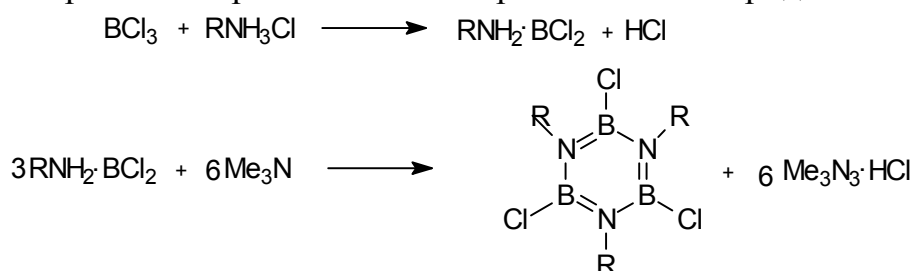
Для получения борокарбидных (B_4C) керамик основным требованием является высокое соотношение бора и углерода. Этому условию удовлетворяют полимеры не только из карборана, но и полимерные аддукты декаборана с основаниями Льюиса $B_{10}H_{12}L_2$ (L – лиганд). Последние были синтезированы еще в 1960-е годы, однако их свойства изучены в последнее десятилетие именно с позиции получения из них керамик. В этих полимерах имеется необходимое соотношение бора и углерода и его можно варьировать; их получают в одну стадию непосредственно из декаборана, значит, относительно (карборанов) они дешевы и растворимы, поэтому интерес к ним очень высок. В качестве оснований Льюиса для синтеза линейных полимеров используют бидентатные лиганды, такие, как, например, диамины, динитрилы и др.

Идеальным прекурсором для производства B_4C/SiC керамик являются уже упомянутые полимеры семейства "дексил", а также поли(карборан-силоксан-ацетилен), получаемый из карборансилоксана и диацетилена:



Ацетиленовые группы в таком полимере остаются инертными в обычных условиях, а при термическом или фотохимическом воздействии, полимеризуясь, образуют поперечные шивки без образования летучих побочных продуктов.

В связи с получением керамик возродился интерес и к боразинам синтезируемым из треххлористого бора и алкил- или ариламмонийхлоридов:

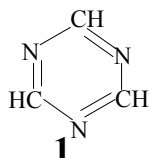


Полимеры на основе боразинов получены и описаны в 1960-е годы.

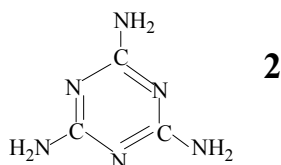
17.4. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ

Гетероциклические соединения, содержащие в качестве гетероатома азот, широко используются как мономеры для синтеза полимерных материалов: политриазолов, политриазинов, полиамидов, полимочевины, мочевиноформальдегидных олигомеров, меламина-формальдегидных олигомеров, большинство из которых обладает повышенной термостойкостью. К этой группе можно отнести триазин и его производные, различные азолы, диазолы, триазолы, лактамы. Причем в качестве мономеров часто используются такие соединения как диамины, диолы и дикарбоновые кислоты, в состав которых входят гетероциклы, содержащие азот. Представляют интерес и фторированные триазиновые мономеры и азолы, содержащие в кольце атомы бора.

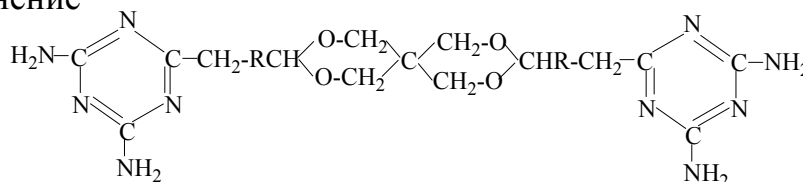
Из триазинов (1)



в качестве мономера самое широкое применение нашел меламина (2) – амид циануровой кислоты¹



Соединение



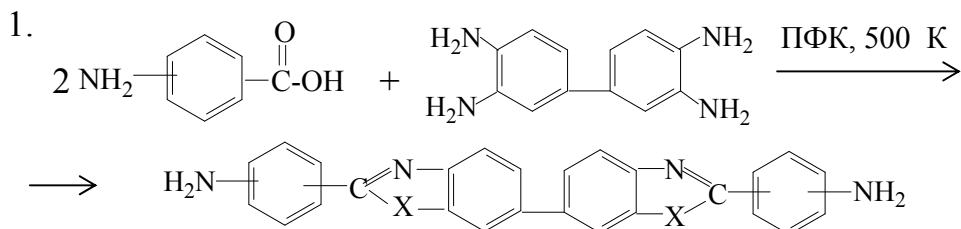
*Процессы получения меламина рассмотрены в главе 15 «Мономеры для феноло- и амино-альдегидных полимеров».

где R = -CH₂- или -C(CH₃)—CH₂-, получают взаимодействием 3,9-бисцианалкил-2,4,8,10-тетраоксапиро(5,5)ундекана и дициандиамида.

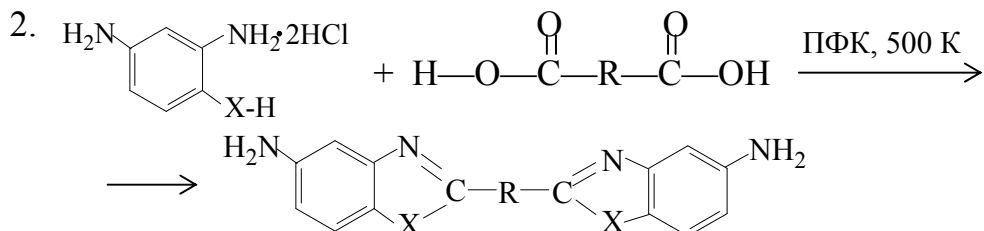
17.4.1. Получение мономеров с азольными циклами

Для получения полимеров с высокой термической устойчивостью широкое применение нашли гетероциклические соединения, содержащие азольные циклы: бензоксазолы, бензимидазолы, бензтиазолы и т.д. Гетероциклические группы обеспечивают полимерам высокую термостойкость, а бензимидазольные и бензоксазольные группы придают полимерам высокую огнестойкость. Все полимеры, получаемые на основе этих соединений, пригодны для получения волокон. В качестве мономеров используют соединения, содержащие две или более функциональные группы: диамины, дикислоты, дихлорангидриды и т.д.

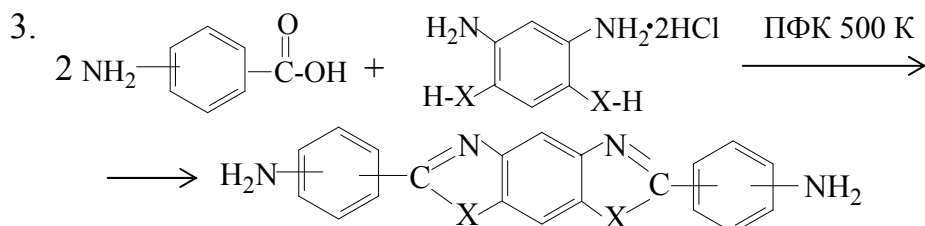
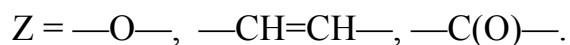
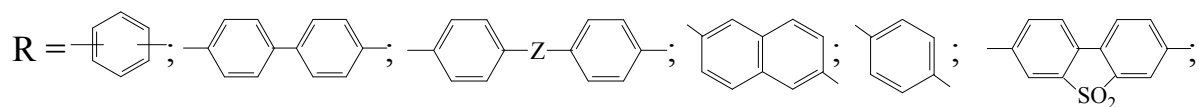
Общие принципы получения гетероциклических диаминов с азольными циклами основаны на взаимодействии ароматических аминокислот с соответствующими тетрапроизводными бензола или дифенила, содержащими амино-, гидроксигруппы, или взаимодействии ароматических дикислот с производными *m*-фенилендиамина, содержащими OH-, S- и NHO- группы. Образование азольного цикла происходит в присутствии полифосфорной кислоты (ПФК) при 500 К. Ниже приведены три схемы синтеза таких аминов:



где X = —O—, —S—, —NH—.



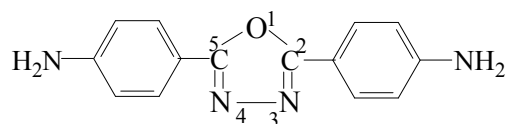
где X = —O—, —S—, —NH—.



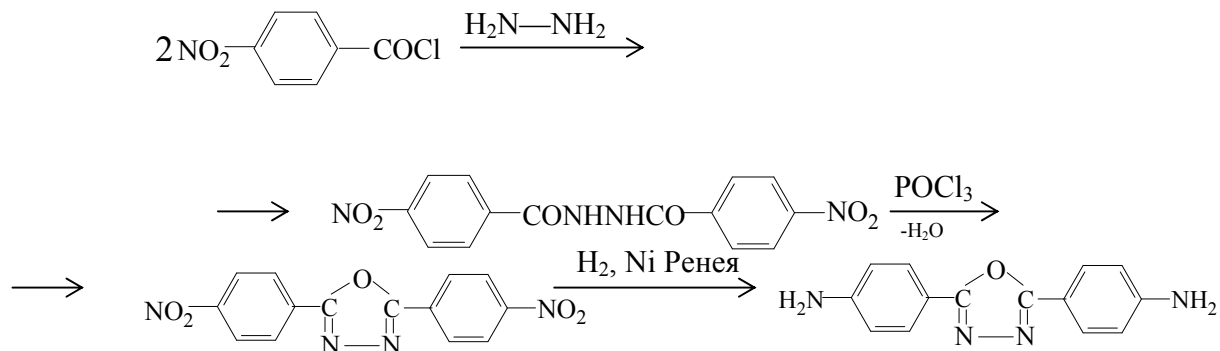
где X = $\text{---} \text{O} \text{---}$, $\text{---} \text{NH} \text{---}$.

Другим способом получения таких диаминов может быть восстановление соответствующих динитропроизводных, содержащих конденсированные гетероциклические системы.

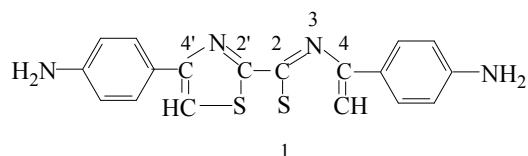
Синтез 2,5-бис(*n*-аминофенил)-1,3,4-оксадиазола



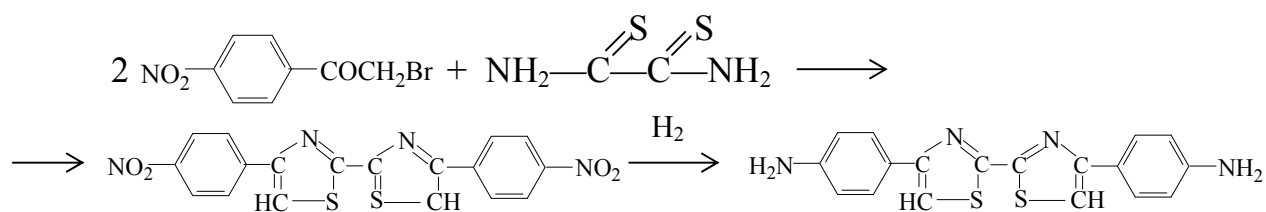
Этот мономер получают по схеме:



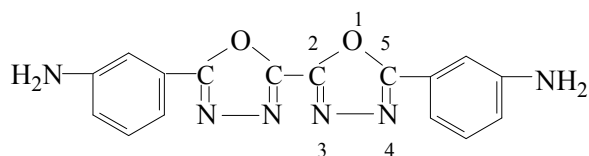
Синтез 4,4'-бис(п-аминофенил)-2,2'-дитиазола



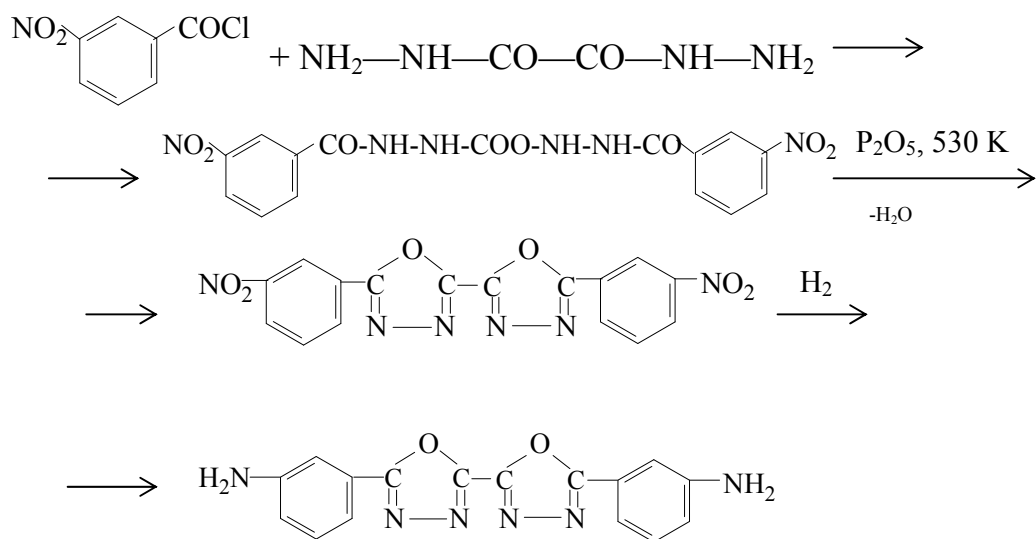
Этот мономер получают следующим образом:



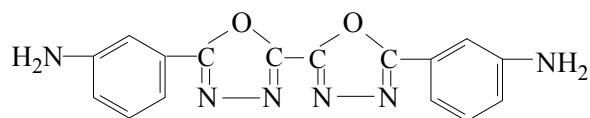
Синтез 5,5'-ди(м-аминофенил)-2,2'-бис(1,3,4-оксадиазолила)



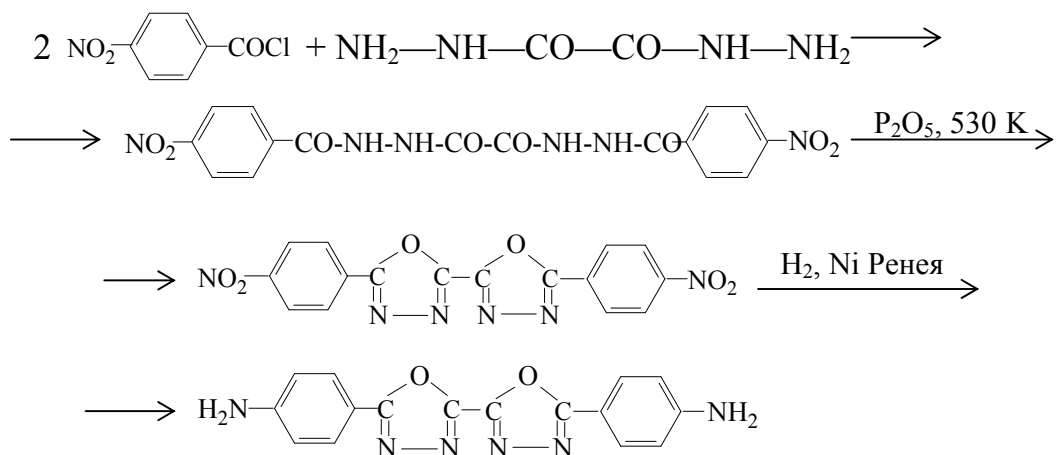
Этот мономер получают по следующей схеме:



Синтез 5,5'-ди(*n*-аминофенил)-2,2'-бис(1,3,4-оксадиазолила)

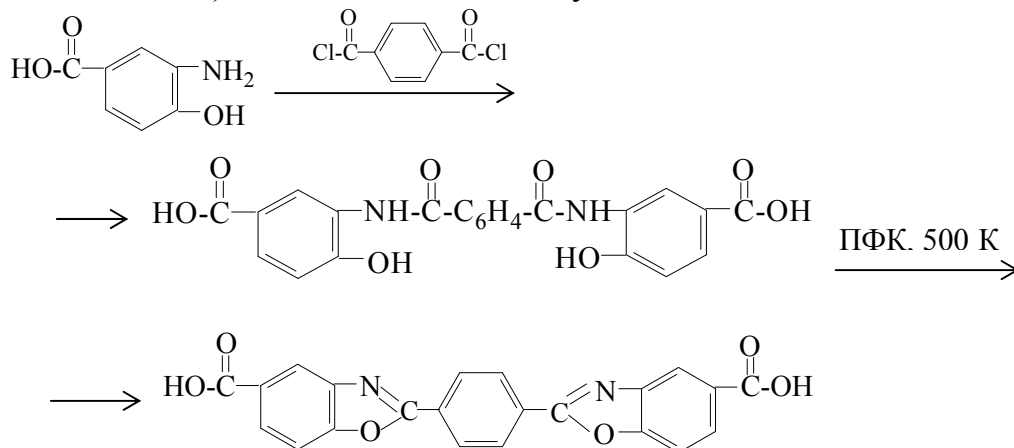


Этот мономер получают по такой последовательности реакций:

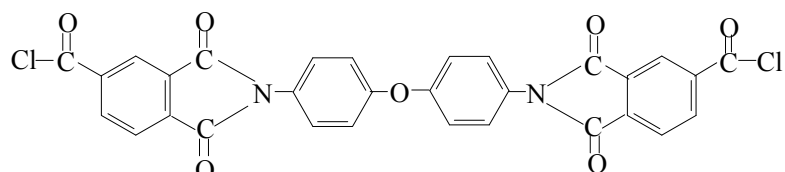


17.4.2. Получение ди- и тетракарбоновых кислот

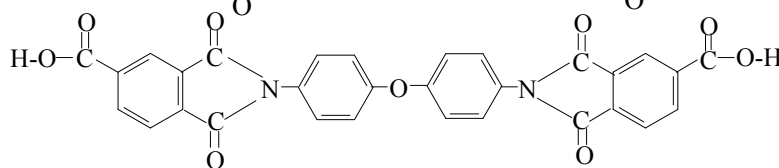
Для синтеза дикислот с бензоксазольным циклом используют 3-амино-4-оксибензойную кислоту, которая при взаимодействии с терефталойлхлоридом дает N,N'-бис(2-гидрокси-5-карбоксифенил)терефталамид. Кислоту превращают в присутствии полифосфорной кислоты (ПФК) при 400 К в 2,2'-*n*-фенилен-бис(5-карбоксибензоксалол). Реакция идет по следующей схеме:



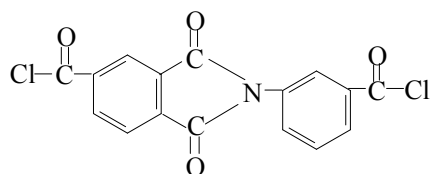
Дихлорангидрид этой кислоты синтезируют обработкой ее тионилхлоридом. В качестве мономеров также можно использовать соединения, содержащие гетероциклические звенья и имеющие следующее строение:



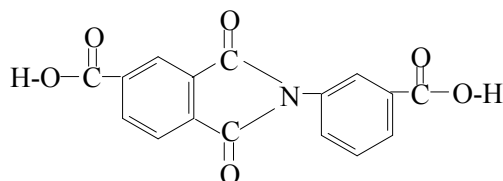
Т. пл. 509-510 К



Т. пл. 655-656 К

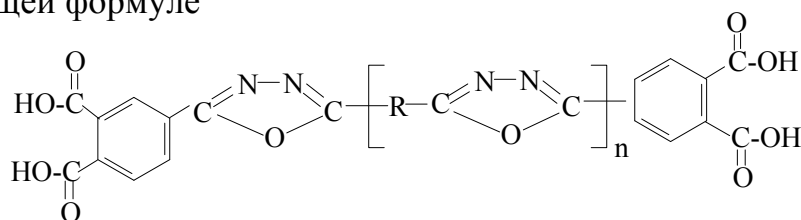


Т. пл. 459-461 К



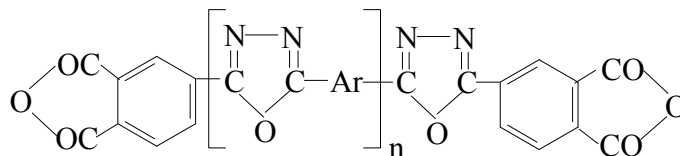
Т. пл. 680-681 К

Тетракарбоновые кислоты, содержащие оксадиозольный цикл и соответствующие общей формуле



где R –двухвалентный алифатический, алициклический или ароматический остаток, $n = 0 \div 1$, получают термической конденсацией тримеллитового ангидрида с

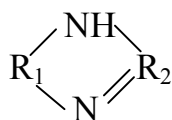
гидразидом или дигидразидом. При взаимодействии диангидридов тетракарбоновых кислот формулы



где $n = 0 \div 1$, Ar = *m*-C₆H₄; *n*-C₆H₄; C₆H₄OC₆H₄; C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₄; C₆H₄COC₆H₄, с диаминами образуются высокомолекулярные полиаминокислоты с высокими прочностными свойствами.

17.4.3. Получение бензимидазолов

Бензимидазолы

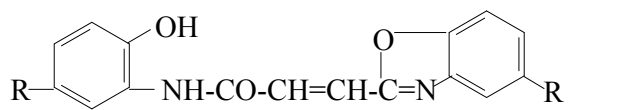


где R₁ = C₆H₄, R₂ = CH₃-C₆H₅; CH₃CH₂C₆H₅ и другие. получил Гобрекер еще в 1972 г. Алкилбензимидазолы синтезируют/получают взаимодействием альдегидов с о-диаминами или о-диаминов с кислотами, их ангидридами или хлорангидридами.

Полимеры, содержащие бензимидазольные циклы, обладают высокой термостойкостью и удовлетворительной растворимостью в органических растворителях.

17.4.4. Получение бензоксазолов

Бензоксазолы, соответствующие формуле



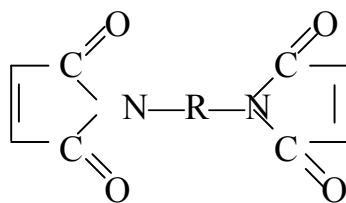
где R = H, CH₃, Cl, получают конденсацией *o*-гидроксиариламинов с *d,l*-тиояблочной кислотой или ее функциональными производными при соотношении 2:1 и 390-440 К в высококипящем органическом растворителе. Аналогично можно получать нафтксазолы.

Бензоксазолы являются исходными веществами для синтеза синтетических волокон и красителей.

17.4.5. Получение бисмалеимидов

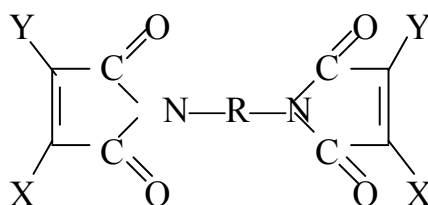
Бисмалеимиды - мономеры для получения термостойких материалов "Кинель" и "Керимид", выпускаемых фирмой "Рон Пуленк" (Франция). Эти полимеры относятся к классу ароматических полиимидов и обладают наряду с высокой термостабильностью хорошими физико-химическими свойствами. Их применяют в электронной технике и в специальных областях. Бисмалеимиды получают внутримолекулярной циклизацией бисмалеимовых кислот или взаимодействием малеинового ангидрида с арилендиамином.

В качестве мономеров используют N,N'- замещенные дималеимиды формулы



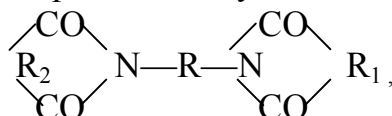
где R - двухвалентный остаток, например Alkylen, Arylen, Aralkylen или Alkarylen. Полученные полимеры имеют т. разм. 600-800 К, они обычно хорошо растворимы, а их пленки прозрачны, эластичны и обладают высокой механической прочностью.

В качестве мономеров используют и другие бисмалеимиды, где R - двухвалентный органический радикал (этилен, триметилен, гексаметилен, *n*-фенилен, *m*-фенилен и др.) или

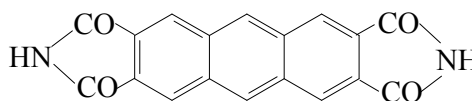
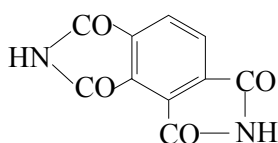


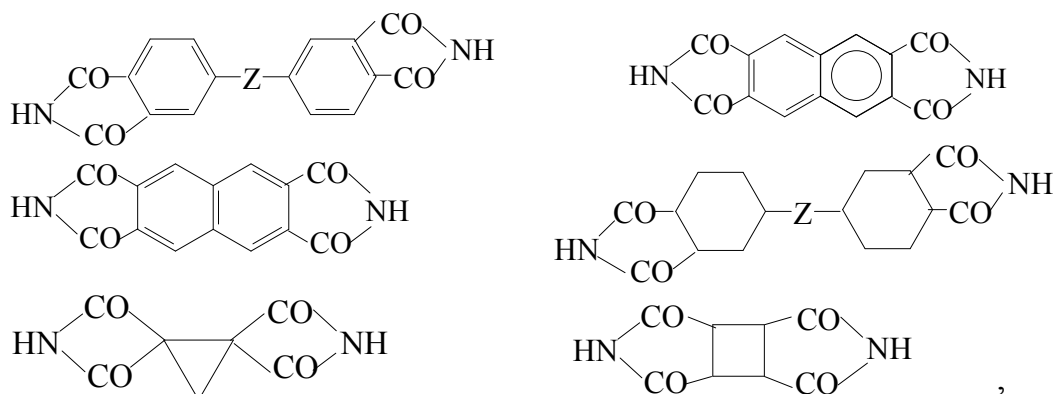
где R = Alkylen, Arylen, Aralkylen и другие; X и Y = H, CH₃, Cl и могут быть одинаковыми или различными.

Кроме того, в качестве мономеров используют бисимиды общей формулы



где R, R₁ и R₂ – углеводородные группы и диимиды, строение которых приведено ниже





где Z – двухвалентная группа.

С дихлорангидридами дикарбоновых кислот эти бисмалеимиды дают полимеры, обладающие высокой теплостойкостью.

17.5. МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Металлсодержащие полимеры обладают ценными, иногда довольно неожиданными свойствами, стимулирующими исследования в этой области. Включение металла в состав полимера может привести как к появлению новых свойств, таких как каталитические, биоцидные, так и к улучшению физико-механических и эксплуатационных свойств традиционных полимеров.

Одной из областей применения металлсодержащих полимеров являются полимерные катализаторы. Эти катализаторы, как правило, наследуют преимущества макрокомплексов, более стабильны при повышенных температурах, во многих случаях проявляют более высокую активность, обусловленную вовлечением в процесс большей доли активных центров, повышают селективность катализируемых реакций, часто создают возможности регенерации катализатора. С этими целями используют полимеры ферроцена, винилпиридина, полимеры и сополимеры (со стиролом) на основе металлсодержащих мономеров (МСМ), включающих вольфрам, кобальт, никель, палладий и др.

Металлсодержащие полимеры проявляют биоцидные свойства. Такие свойства обнаружены у оловоорганических полимеров и сополимеров по отношению к грибкам и микроорганизмам. Полимеризация таких мономеров (особенно оловоорганических) – перспективный путь получения противообрастающих покрытий, в которых группы пестицида химически связаны с основной цепью полимера.

МСМ и продукты их полимеризации применяют для модификации свойств традиционных полимеров. Чаще всего модифицирование направлено на улучшение физико-механических и эксплуатационных показателей и основывается на потенциальных возможностях металлов в образовании ионных и координационных сшивок, в реализации электронных переходов в металлах под действием электрического поля, высокоэнергетических излучений и др.

Наличие в полимере металла может быть причиной его электрической проводимости. Так, полиэтинилферроцены, содержащие виниленовые структуры благодаря наличию сопряжения имеют значения удельной электрической проводимости 10^{-12} – 10^{-10} ом⁻¹·см⁻¹ и концентрацию парамагнитных частиц 10^{17} – 10^{22} спин/г, что позволяет отнести их к полупроводникам.

Довольно широкое распространение получили металлсодержащие полимеры (например, титансодержащие) в качестве компонентов термостойких красок. Чтобы надежно защитить сталь от коррозии в условиях высокой влажности и получить прочную пленку краски, сохраняющую прочность до температуры ~ 923 К, необходимо помимо полибутоксититаноксана добавить цинковую пыль и алюминиевый порошок. Такие композиции можно использовать для окраски ракетных пусковых установок. Краски, содержащие кроме титанорганических полимеров железо и цирконий, комплексно-связанные с циклопентадиенилом, являются достаточно стабильными к действию УФ-излучения, что позволяет применять их для наружных покрытий.

Металлсодержащие полимеры ионного типа являются полиэлектролитами. Значительное число ионогенных групп в полимерах приводит в соответствующих условиях к существенному росту, по сравнению с безметалльными аналогами, способности к набуханию. В связи с этим (со)полимеры на основе акрилатов щелочных металлов обладают исключительно высокой способностью поглощать воду и их применяют в качестве водопоглощающих материалов. На использовании свойств металлсодержащих полимеров ионного типа (полиэлектролиты) основано другое важное применение этих материалов – в процессах флокуляции и коагуляции.

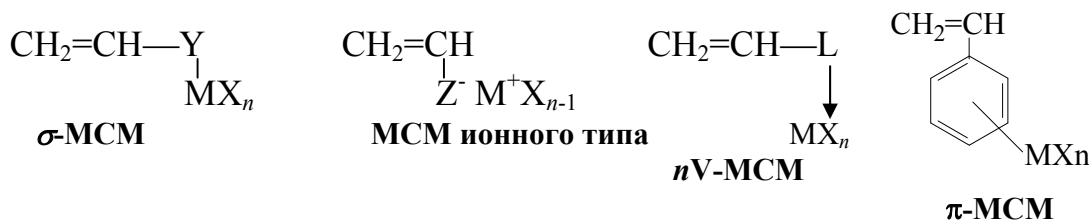
Как видно, использование металлсодержащих полимеров довольно разнообразно. При этом такие области применения, в которых требуется повышение термостойкости, являются общими практически для полимеров всех типов. Однако большинство областей применения довольно специфично и характерно лишь для определенных видов металлсодержащих полимеров. Так, компонентами водопоглощающих композиций являются исключительно (со)полимеры акрилатов щелочных металлов, компонентами структурообразователей – (со)полимеры (мет)акрилатов щелочных и щелочноземельных металлов. Преимущественно (мет)акрилаты различных металлов используют также для получения полимеров с защитными в отношении различных излучений свойствами, ингредиентов поли-

мерных композиций. Возможности широкого использования металлсодержащих мономеров и полимеров определяются доступностью этих веществ. Полимеры на основе МСМ с σ -связью и полимеры ионного типа обладают биоцидной активностью. Мономеры, молекулы которых содержат π -связь, могут быть использованы для получения электропроводящих полимеров на основе мономеров nV - типа в качестве катализаторов ряда процессов, для создания сорбентов ионов металлов, а также веществ с особыми оптическими свойствами. В будущем следует ожидать появления новых областей применения этих уникальных полимеров, чему должны способствовать синтезы новых МСМ и полимеров.

Металлсодержащие полимеры можно условно подразделить на металлополимеры (или металлонаполненные), металлонеорганические (в том числе хеллатные, содержащие химическую связь металл-элемент) и металлоорганические, содержащие химическую связь металл-углерод.

Основными способами получения собственно металлоорганических полимеров являются традиционные методы полимерной химии: полимеризация, поликонденсация и модификация. При полимеризации и поликонденсации металлсодержащие полимеры получают из МСМ.

Мономеры по типу связи могут быть разделены на следующие основные типы: мономеры с ковалентной, ионной, донорно-акцепторной и π -связью металла



где М – металл, n – его валентность; X – лиганд; Y, Z и L – функциональные группы.

Кратные связи могут быть самыми различными: винильными, аллильными, диеновыми и др.

17.5.1. Получение металлсодержащих мономеров, включающих ковалентно-связанный металл

Основные методы синтеза σ -МСМ, включающих наиболее распространенные замещенные винильные группы, сводятся к реакциям соответствующих со-

единений с реактивами Гриньяра или их аналогами (реактив Нормана $\text{CH}_2=\text{CH-MgBr}$ и др.), а также с металлоорганическими соединениями щелочных (или других) металлов, включающих ненасыщенный заместитель.

Синтез ненасыщенных металлоорганических соединений непереходных металлов

Примером таких мономеров являются $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOCH}_2\text{-SnR}_3)\text{-CH}_3$

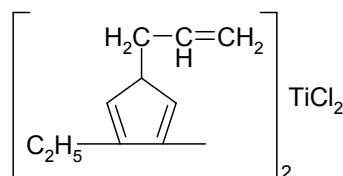
а также $\text{CH}_2=\text{CHLi}$, $\text{CH}_2=\text{CNa}$, $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Hg}$ и др.

Для процессов полимеризации и сополимеризации значительный интерес представляют и такие МСМ, как арилвинильные производные непереходных металлов и в наибольшей степени α - и β -стирильные. Как правило, они наиболее устойчивы, чем винильные.

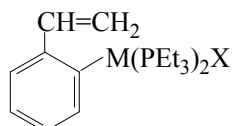
Примеры таких мономеров: PhCH=CHMgBr , $(\text{PhCH=CH})_2\text{Hg}$, $\text{Ph}_3\text{SnCH=CHPh}$.

Синтез ненасыщенных металлоорганических соединений переходных металлов

Сведения о σ -МСМ переходных металлов весьма ограничены из-за крайней нестабильности большинства из них. Сравнительно устойчивы циклопентадиенильные производные титана (IV)

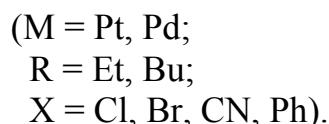
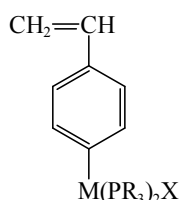


Металлы VIII группы также легко образуют МСМ рассматриваемого типа. Как правило, МСМ на основе этих металлов устойчивы в комплексах со стабилизирующими лигандами. Это же характерно и для стирильных производных Ni^{2+} и Pd^{2+} , получаемых с использованием соответствующих реактивов Гриньяра и последующих реакций замещения:



(M = Ni, Pd;
X = Cl, Br, I, NCS, NCO, CN, NO₂).

Подобный путь реализован для синтеза не только *орто*-, но и *пара*-замещенных стирола:

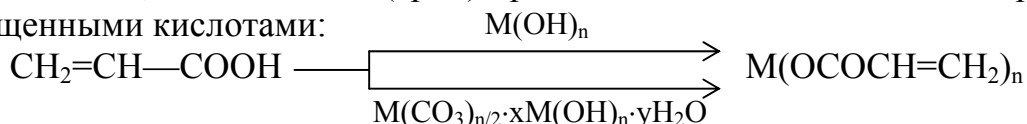


Таким образом, круг металлоорганических соединений с кратными связями на основе как непереходных, так и переходных металлов весьма широк.

17.5.2. Получение металлсодержащих мономеров ионного типа

Этот класс мономеров, и в первую очередь соли ненасыщенных моно- и дикарбоновых кислот, нашел самое широкое применение благодаря доступности реагентов и особым свойствам образующихся полимеров. В чистом виде ионная связь образуется в солях щелочных и щелочноземельных металлов. Чаще всего она осложнена наличием ковалентной связи, особенно в МСМ на основе переходных металлов. Мягкие условия синтеза, легкость выделения целевых продуктов и их устойчивость делают соли ненасыщенных кислот одними из самых доступных металлсодержащих мономеров.

Общий способ получения МСМ-солей ненасыщенных карбоновых кислот сводится к взаимодействию солей (гидро)оксидов, (гидро)карбонатов металлов или их смесей, а также алкил(арил) производных с ненасыщенными предельными ненасыщенными кислотами:



Сюда относят акрилаты и метакрилаты металлов:



Полимеризация этих солей протекает как обычно по радикальному механизму в присутствии инициаторов перекисного типа или азоизобутиронитрила. При полимеризации в блоке акрилатов и метакрилатов Ca, Ba и Pb можно получать органические стекла с защитными свойствами от рентгеновского и других видов излучения. Такие стекла используются в медицине для защиты от рентгеновского излучения и других специальных целей.

Способ получения солей оказывает значительное влияние на их свойства. Так, соли, полученные из оксида Ba, содержат 1 моль кристаллизационной воды. Соли, полученные из оксидов Ba и Pb, хорошо растворимы в метакриловой и акриловой кислотах в отличие от солей, полученных из карбоната Ba.

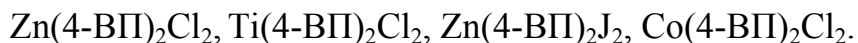
Худшая растворимость солей, полученных из карбоната Ва (BaCO_3), по-видимому, обусловлена тем, что в ходе синтеза не весь карбонат вступает в реакцию и часть его находится в смеси в растворенном виде. Для получения бариевых солей удобнее использовать оксид или гидроксид. Полученные соли – кристаллические вещества белого цвета, содержащие кристаллизационную воду. Присутствие воды в солях оказывает сильное влияние на ход полимеризации, поэтому воду надо удалять. После продолжительной сушки солей бария в вакууме количество кристаллизационной воды значительно снижается. Однако, наличие небольших количеств воды в солях Рb положительно влияет на их растворимость в мономерах при получении, например, органических стекол.

17.5.3. Получение металлсодержащих мономеров, включающих координационно-связанный металл

Формирование МСМ такого типа происходит за счет заполнения низких в энергетическом отношении вакантных *d*- (реже *f*-) орбиталей переходных металлов IVA- VIIA или VIII групп *n*- неподеленной парой электронов гетероатомов (комплексы *nV*-типа), таких, как амины, эфиры, фосфины и др. В отличие от традиционных лигандов для образования МСМ используют лишь те, которые включают кроме гетероатома ещё и кратную связь, способную к полимеризационным превращениям (реже – гетероцикл).

Синтез МСМ с координационной связью металла значительно проще, чем в случае с МСМ σ - или ионного типа, и часто заключается в простом смешении расчетных количеств комплексообразователя и лиганда в подобранном растворителе. Оптимальный растворитель при этом одновременно является и осадителем для образующегося комплекса. Если осаждения не происходит, применяют частичное упаривание раствора с последующим его охлаждением или осаждением в другом растворителе.

Примеры мономеров этого типа являются мономеры на основе винилпиридинов (ВП):



17.5.4. Получение металлсодержащих мономеров π -типа

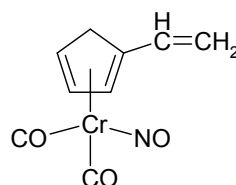
Металлсодержащие мономеры (МСМ) с π -связью могут быть отнесены к мономерам координационного типа. Отличие заключается в том, что в комплексообразовании участвует не пара электронов, а вся система π -электронов атомов углерода, находящихся на одинаковом расстоянии от металла. Образование π -связи более характерно для переходных металлов.

Понятие " π -комплекс" формально объединяет большое число типов соединений переходных металлов с ненасыщенными органическими лигандами: олефинами, ацетиленами, циклоолефинами, ароматическими соединениями. Связь ли-

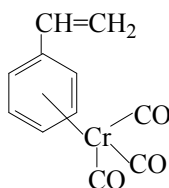
ганда с металлом в этих соединениях образуется за счет взаимодействия π -электронов ненасыщенного лиганда с вакантными d -орбиталями металла.

Примеры мономеров этого типа:

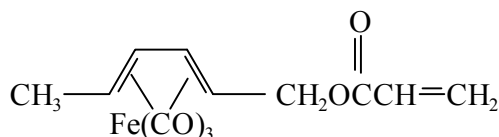
Винилциклопентадиенильные



Винилареновые



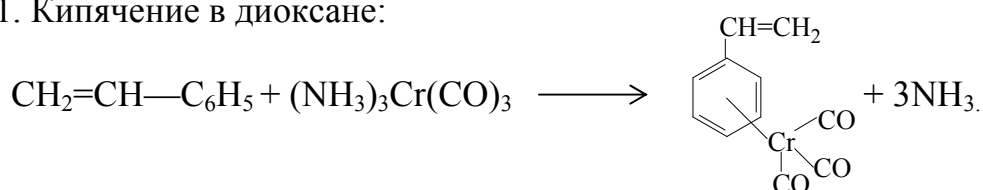
(Мет)акрилатозамещенные



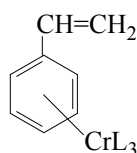
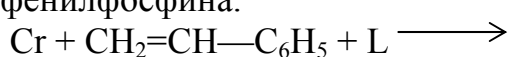
Из МСМ π -типа наиболее полно изучены производные циклопентадиена – циклопентадиенилкарбонилы и металлоцены, что объясняется, очевидно, высокой устойчивостью этих систем. Самый первый МСМ этого типа – винилферроцен – был получен ещё в 1955 г., всего лишь через четыре года после синтеза самого ферроцена.

Винилареновые МСМ крайне малочислены. Примером виниларенового π -комплекса является стирилтрикарбонилхром. Для получения винилареновых комплексов хрома предложено два способа:

1. Кипячение в диоксане:

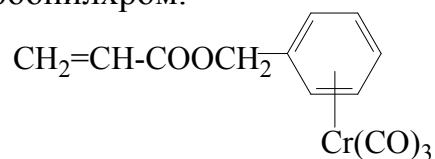


2. Конденсация атомов металла с винильными мономерами при низкой температуре (469 К). В ряде случаев применяют соконденсацию паров хрома, стирола и трифенилфосфина.



где $\text{L} = \text{PF}_3, \text{CO}$.

Аналогичным способом можно получить и другие π -мономеры, например, бензилакрилаттрикарбонилхром.



Синтез МСМ π -типа изучен довольно широко. Среди полученных МСМ значительное место занимают железосодержащие мономеры. Синтез этих мономеров протекает значительно сложнее, чем синтез мономеров с ковалентной или координационной связью. Все операции проводят в атмосфере инертного газа, часто привлекаются трудоемкие методы хроматографирования, экстракции, отгонки растворителя, сублимирования и т.п. Однако все это оправдывается комплексом ценных свойств полимеров, образующихся при (co)полимеризации МСМ этого типа.

Предметный указатель

Агенты фторирующие.....	204-206
Адиподинитрил,	
гидрирование.....	447
получение.....	443-446
применение.....	443
Азобензол.....	493, 503
Азоксибензол.....	503
Акриламид	
получение.....	253, 254
применение.....	252, 253
Акрилаты.....	263-268
металлов.....	665
метилметакрилат	
получение.....	269-280
применение.....	269
Акрилонитрил.....	242-252
гидролиз.....	255-257, 268
димеризация.....	244, 254, 445, 446, 450
полиакрилонитрил, получение.....	242-252
применение.....	242, 262, 269, 445-446
Акролеин	
ацетализация.....	393
восстановление.....	286
окисление.....	258-260, 526
получение.....	247, 250
Алканы, см. Углеводороды насыщенные	
Алкилбензолы.....	47-56
N- Алкенилкарбазол.....	229
N- Алкенилкарбазолы.....	231
Алкилгидрохлорсиланы.....	610
Алкиленимины циклические, применение.....	561
Алкилирование.....	54-56
Алкилпиридины, конденсация с формальдегидом.....	220
Аллен	
димеризация.....	31
карбометоксикарбонилирование.....	280
получение.....	31
применение.....	280, 546
реакция с малеиновым ангидридом.....	486
реакция с фенолом.....	546-548
Аллилакриловые мономеры, получение.....	283
Аллилацетат	
гидроформилирование.....	392
получение.....	386, 391

Аллилвинилдиметилсилан.....	638
Аллилглицидиловый эфир.....	339-340
N- Аллилкарбазол.....	228
Аллилхлорид	
получение.....	285, 527
применение.....	199, 285, 343-344
эпоксидирование.....	197
Аллиловый спирт, применение.....	284-286
Аллофатная группа.....	499
Альдегид	
<i>n</i> -толуиловый.....	358
глицериновый, получение.....	526
котоновый, получение.....	298
<i>n</i> -Аминобензол.....	492
β - Аминопропионамид, применение.....	253
Аминосиланы, карбоксилирование.....	629
о-Аминотолуол, диазотирование.....	484
Амины	
<i>транс</i> -винилирование.....	230
фосгенирование.....	505-506
применение.....	412-415, 430, 431, 435, 439, 440, 447-460, 463-466, 496, 499
Ангидрид	
малеиновый	
получение.....	368-372
применение.....	368, 373-378, 436-437, 486
хлорирование.....	379-380
акриловый.....	253
уксусный	
получение.....	304-305
применение.....	298-300, 309-311
фталевый	
получение.....	372-378
применение.....	366, 372
Анилин	
Гидрирование.....	404, 413, 414
карбоксилирование.....	490
конденсация с формальдегидом.....	512, 513
получение.....	513
применение.....	412-415
Анилинантрон, получение.....	495
Анилинфлуорен, получение.....	495
Анилинфталеин, получение.....	494
Антрахинон, конденсация.....	495
Аценафтен, применение.....	485
Ацетали, получение.....	287
Ацетали ацетальдегида, пиролиз.....	293
Ацетальдегид.....	123, 126

конденсация с <i>o</i> -ксилолом.....	486
получение.....	72, 250
применение.....	251, 298-300
реакция с уксусным ангидридом.....	298-300, 306
Ацетанилид.....	490
Ацетилен	
алкилирование.....	235
винилирование.....	224, 229, 235
гидрокарбокислирование.....	257
гидросилилирование.....	611
гидрофторирование.....	206-207
гидрохлорирование.....	176, 180, 191
димеризация.....	127, 194, 250
конденсация.....	99
окислительное хлорирование.....	643-644
силилирование.....	611
применение.....	4, 127, 159-162, 185, 189, 194, 195, 206, 207, 224, 238, 243, 249-251, 253, 257, 267, 286-288, 296-298, 306, 307, 390, 391, 459, 611
N-Ацетилкапролактam.....	422
Ацетоин, дегидратация.....	238
Ацетон.....	159-161
активация.....	540
конденсация с фенолом.....	537, 544-546
конденсация с циангидрином.....	270
получение.....	298
применение.....	239
конденсация с ацетиленом.....	159
Ацетонциангидрин, применение.....	281
Ацетофенон	
получение.....	579
реакция с этиловым спиртом.....	213
Ацилкарбамидная группа.....	499
3-Ацил и 3-метил-N-винилкарбазолы.....	233
Бензальдегид, реакция с кетеном.....	214
Бензидин	
получение.....	493
применение.....	503
Бензимидазолы, получение.....	659
Бензин.....	20, 27, 28
пиролиз.....	30-34
получение.....	28
каталитическим крекингом.....	35-39
Бензоксазолы, получение.....	659
Бензол	
алкилирование.....	576-578
гидрирование.....	404-409

катализаторы.....	406-408
термодинамика и кинетика.....	405-406
технология.....	408-409
нитрование.....	404
окисление.....	369, 370, 401, 584-588
получение.....	348
применение.....	489
хлорирование.....	644-645
Бензосульфокислый натрий, реакция с едким натром.....	573
Бис(<i>m</i> -аминофенил)тиазоло(5,4- <i>d</i>)-тиазол, получение.....	466
2,5-Бис(<i>m</i> -аминофенил)-1,3,4-оксадиазол, получение.....	655
2,5-Бис(<i>n</i> -аминофенил)-1,3,4-оксадиазол, получение.....	464, 655
4,4-Бис(<i>n</i> -аминофенил)-2,2-бис(1,3,4-оксадиазол), получение.....	465, 656
5,5'-Бис(<i>m</i> -аминофенил)-2,2-бис(1,3,4-оксадиазолил), получение.....	465, 656
2,2-Бис(4-гидроксифенил)пропан.....	541
2,4-Бис(α,α -диметил-4'-гидроксибензил)-фенол.....	541
2,2-Бис(<i>n</i> -карбоксифенил)гексафторпропан, получение.....	469
Бисмалеинимиды.....	472, 660, 661
Бисфенолы, применение.....	535-537
бисфенол А.....	535-550
бромирование.....	552
катализаторы.....	537-538
механизм.....	539-541
орто-, орто-изомер бисфенола А.....	548
очистка.....	550
получение.....	537-550
применение.....	535-537
прототипы.....	538
технология получения.....	543-545
хлорирование.....	551
бисфенол S.....	556-558
получение.....	556-558
Бисфенолы галогензамещенные.....	550, 551
тетрабромбисфенол А.....	552
тетрахлорбисфенол А.....	551
Биуретановая группа.....	499
Биуретполиизоцианат, получение.....	517
Бромфенолы, получение.....	588-590
Бутадиен-1,3.....	32
Ацетоксилирование.....	393-394
гидроцианирование.....	444, 449
карбометоксилирование.....	442-443
карбонилирование.....	442-443
получение.....	123-135
применение.....	118-123, 217-218, 444, 449, 459

свойства	118
тримеризация	432, 460
хлорирование	195-197, 394, 444
циклодимеризация	32, 217
циклотримеризация	460
н-Бутан, дегидрирование	123-131
Бутан	
окисление	370-371
окислительное дегидрирование	129-131
получение	30, 33, 86
пиролиз	31, 33
дегидрирование	127-129
одностадийное дегидрирование в бутадиен	131-133
Бутандиол-1,3	
получение	525
применение	238
Бутандиол-1,4,	
получение	389-398
применение	224,389
н-Бутен	
изомеризация	98
окисление	173
получение	95,96
Бутены	83, 84
гидроформилирование	163,164
дегидрирование	127-135
димеризация	105-107
окисление	371, 372
5'-(Бутен-2-ил-4)норборен-2', получение	170
Бутиндиол-1,4,	
Применение	224,389
гидрирование	127
получение	126, 127, 389-398
γ-Бутиролактон	
аминирование	224, 435
получение	397
Валеролактамы	
получение	427
применение	400, 427
Винилацетат	294-311
гидролиз	297
получение	287, 296-311
применение	295
разложение	297
алкоголиз	294

Винилацетилен	
гидратация.....	237
получение.....	250
гидрохлорирование.....	194
4-Винилдиоксан-1,3.....	136
Винилкарбонат	
получение.....	250
применение.....	240, 562
Винилиденфторид, получение.....	207
Винилиденхлорид	
получение.....	191-192
применение.....	191
Винилирование.....	286-293
N-винилкарбазол.....	228-234
Винилкетоны	
винилметилкетон, получение.....	237, 238
винилфенилкетон, получение.....	240
изопропенилметилкетон, получение.....	238-240
Винилметилкетон, получение.....	238
5-Винил-2-метилпиридин.....	220
Винилнорборнен, получение.....	236
2-Винилпиридин.....	223
Винилпиридины	
получение.....	220-223
применение.....	220-221
свойства.....	220-221
2- и 4-Винилпиридины.....	222-223
N-Винилпирролидон	
получение.....	223-228
применение.....	223
Винилтолуол, получение.....	235, 236
Винилтриметилсилан, получение.....	639
Винилтрихлорсилан, получение.....	612, 613
Винилфенилкетон, получение.....	239
Винилфторид, получение.....	205-206
Винилхлорид	
Получение.....	179-190, 250
Применение.....	179, 180
2-Винил-5-этилпиридин.....	222, 223
Висбрекинг.....	28
Водород	
очистка.....	78-80
получение.....	34, 66, 67, 78-80
Газ	
нефтепереработки, состав.....	30, 34, 80
природный	

конверсия каталитическая.....	68-70
переработка, продукты.....	71,73
Газификация	
кокса.....	71
угля.....	60-63
автотермический способ.....	63-66
классификация.....	60, 61
"кипящий слой".....	66-68
Газовый конденсат, переработка.....	73
Газогенераторы.....	66
β -Галогеналкилкарбонаты, внутримолекулярная циклизация.....	567
β -Галогенэфиры, дегидрирование.....	294
Гексадиен-1,4, получение.....	167
1,6-Гексаметилендиамин.....	516
получение.....	447-450
применение.....	440,447
Гексаметилендиизоцианат	
получение.....	516-517
применение.....	516
Гександиол-1,6, применение.....	449
Гексаорганоклортрисилоксаны, получение.....	628,629
Гексафторацетон, применение.....	469
Гексафторбутадиеи, получение.....	208
Гидразобензол.....	493, 503
Гидразосоединения.....	503
Гидрокрекинг.....	49-51
катализаторы.....	51,52
продукты.....	51
сырье.....	51
технология процесса.....	52
Гидроксиламиносульфат, применение.....	417
1-Гидрокси-2-метилбутанон-3, дегидратация.....	239
Гидроксинитрил.....	251, 252
Гидроксипропиленкарбонат.....	568
β -Гидроксипропионамид, разложение.....	253
N-(2-Гидроксиэтил)карбазол.....	233
Гидроксиэтилметакрилат, получение.....	281-282
N-(β -Гидроксиэтил)пирролидон	
дегидротация.....	227
N-(β -Гидроксиэтил)сукцинимид.....	227
Гидросилирование.....	509-601, 611, 612
Гидрохлорирование.....	176,177
Гидропероксиды, кислотное разложение.....	581-583
Гликоли-1,3, превращения.....	139,140
Гликоли кремнийорганические, применение.....	633
Гликолькарбаматы, применение.....	561

Глицерин	
получение	285, 526, 527
применение	341
Гудрон	
висбрекинг	28
крекинг термический	29
Деалкилирование	47
Деасфальтизация	49
Дегидроизомеризация	44
Дегидроциклизация	46
Дегидрохлорирование	176-178
Диазоминобензол	491
Диазометан, применение	636, 637, 644
Диамин дихлоргидраты	505
5,5'-Ди(п-аминодифенил)2,2'-бис(1,3,4-оксадиазолил), получение	657
Диамины, получение	488-491, 500-502
4,4'-диаминодифенилметан, получение	493
4,4'-диаминодифенилоксид, получение	493-494
4,4'-диаминодифенилсульфон, получение, применение	463-464
4,4'-диаминодициклогексилметан, получение	459, 460
1,4-диаминотетрагидропиримидин, применение	458-459
Диангидриды	
бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты, применение	486
дифенил-2,2',3,3'-тетракарбоновой кислоты, получение	481, 482
дифенил-2,2',6,6'-тетракарбоновой кислоты, получение	483
дифенил-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты	482
дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты, получение	484
нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты, получение	485
нафталин-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты, получение	486
перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты, получение	487-488
пиромеллитовый	
катализаторы	476-477
получение	475-481
свойства	472, 473
2,2',3,3'-тетракарбоновой кислоты	481
2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты	482
Дивинил, см. бутадиен-1,3	
4,4'-Дигидроксидифенилсульфон	556-557
1,4-Дигидроксиметилциклогексан	
получение	398
применение	398
m-Диизопропилбензол, применение	558
Диизоцианаты	
димеризация	499
получение	506-523

применение	496-500
Дикарбамоилхлориды	505
4,4'-Дикарбосидифенилоксид, получение	468
Дикарбосидифенилсульфон, получение	468
Диметилбензил, получение	359
4,4-Диметилдиоксан-1,3	132-133, 136,137,130-143
Диметилдихлорсилан	
гидролиз	622
получение	603, 612
2,6-Диметилнафталин, окисление	380
Диметилстильбен, получение	359
Диметилтерефталат, применение	347, 398
Диметилфенилкарбинол	
дегидратация	579
получение, применение	216
Диметилхлорсилан	603
Диметилциклосилоксаны, получение	624
Диметилэтинилкарбинол	239
Динитрил янтарной кислоты, применение	438
Динитрилы, гидрирование	500-505
Динитросоединения ароматические, восстановление	501-505
Динитротолуол	
карбонилирование	510
получение	508
4,4'-Диоксидифенилсульфон, см. Бисфенол S	
Диолы	383-398
применение	566,567
реакция с хлорангидридом угольной кислоты	566,567
карбофункциональные, получение	632-634
алифатические, получение	528
кремнийорганические, получение	632-634
β -Диолы, получение	525,526
Диорганоидихлорсиланы	
гидролиз	620-623
гидролитическая конденсация	614
очистка	616-617
N,N-Дисилиламины, фосгенирование	520
N,N-Дисилилдиамины, фосгенирование	521
Дитоллилэтан, крекинг	234
Диуретаны, термическое разложение	510
Дифенилкарбамид, конденсация с хлорангидридом фталевой кислоты	494
Дифенилкарбонат	
получение	552-556
применение	552-553
4,4'-Дифенилметилendiамин, фосгенирование	512
4,4'-Дифенилметилendiизоцианат, получение	511

Дифеноксидихлорметан.....	556
Дихлорангидрид угольной кислоты , см. Фосген	
Дихлорбензол, применение	559
получение.....	644,645
Дихлорбутены, дегидрохлорирование.....	194
1.1-Дифтор-1-хлорэтан, дегидрохлорирование.....	207
<i>n,n'</i> Дихлордифенилсульфид.....	645
4,4'-Дихлордифенилсульфон	
получение.....	557
применение.....	556-557
<i>симм</i> -Дихлордифторэтилен.....	209
1,2-Дихлорпропан.....	199
1,2-Дихлорэтан	
Пиролиз.....	183-185
получение.....	643-644
Дициклогексиламин, гидролиз.....	414
Дициклопентадиен	
Получение.....	111,137,166
именение.....	427
реакция с этиленом.....	116
Диэтиленгликольуретан, получение.....	517
Дурол	
окисление.....	474-481
получение.....	473-474
применение.....	473
Изобутан	
гидропероксидирование.....	145-147
дегидрирование.....	98
Изобутилен	
окисление.....	262
получение.....	97-99
применение.....	144, 262, 274-277
диспропорционирование.....	108
реакция с метилалем.....	145
реакция с формальдегидом.....	135-142
Изобутиральдегид, применение.....	277
Изомеризация.....	36, 43, 46,47, 56, 99
Изопентан	
двухстадийное окислительное дегидрирование в изопрен.....	150-152
одностадийное дегидрирование в изопрен.....	149
окислительное дегидрирование.....	150-152
окисление.....	162,163
Изопентены	
получение.....	146
из пропилена.....	111
дегидрирование.....	145

окислительное дегидрирование.....	153
Изопрен	
Получение.....	135-146
применение.....	136
Изопропенилацетилен	162
Изопропенилметилкетон, получение.....	238-240
<i>n</i> -Изопропенилфенол, реакция с фенолом.....	548-549
Изопропилбензол, окисление.....	216, 578
производство.....	54-56
Изоцианаты, получение.....	505
Изоцианаты кремнийорганические.....	634-637
3-Иод-1,2-диметилфталат.....	481
Каприлолактам	
получение.....	429
применение	400, 429
Капролактам	
получение.....	401-427
применение	400
Капролактон, получение, применение.....	403
Капрон, см. Капролактам	
Касторовое масло, применение.....	430-431
Карбазол, винилирование.....	229
Карбамид	
получение.....	591-593
применение	499, 591-592
разложение.....	595
<i>n</i> -Карбоксибензальдегид.....	359
Карбонатуретаны кремнийсодержащие.....	636
Карбораны, получение.....	649-653
Каучук, типы.....	96
акрилатный.....	241
бутадиен-стирольный	122,123
нитросилоксановый.....	619
общего назначения.....	122
пропиленоксидный, применение	331
силоксановый.....	617-619
специального назначения.....	123-127
фторсилоксановый	619
хлоропреновый, применение.....	193
эпихлоргидриновый, применение	197
эпоксидный, применение.....	331
этилен-пропилен-диеновый.....	123
Кетен	
получение.....	297
применение	268, 297, 422
реакция с бензальдегидом.....	215

реакция с формальдегидом.....	260
Кислота	
адипиновая.	
Получение.....	440-443
применение.....	400, 439, 440, 443, 447
азелаиновая	
получение.....	382
применение.....	382, 400
азотная.....	349
акриловая	
получение.....	244, 255-261
применение.....	255
хлорангидрид.....	253
этерификация.....	263-266
N-(6-аминогексил)карбаминовая.....	516
7-аминогептановая, получение.....	427-428
<i>n</i> -аминометилциклогексанкарбоновая.....	455
<i>m</i> -аминометилциклогексанкарбоновая.....	455
<i>n</i> -аминометилциклогексилуксусная.....	455
<i>m</i> -аминометилциклогексилуксусная.....	455
9-аминононановая	
получение.....	429
применение.....	429
аминопеларгоновая, получение, применение.....	400
11-аминоундекановая	
получение.....	430-431
применение.....	400, 429
<i>n</i> -аминоциклогексанкарбоновая.....	454
<i>m</i> -аминоциклогексанкарбоновая.....	454
β -(<i>n</i> -аминоциклогексил)пропионовая.....	454
β -(<i>m</i> -аминоциклогексил)пропионовая.....	454
γ -(<i>n</i> -аминоциклогексил)масляная.....	454
γ -(<i>m</i> -аминоциклогексил)масляная.....	455
<i>n</i> -аминоциклогексилуксусная.....	454
аминоэнантовая, получение, применение.....	400
β -(<i>n</i> -аминоэтилциклогексил)пропионовая.....	455
бензойная.....	348
гидрирование.....	423
2,2'-бис(<i>n</i> -карбоксифенил)гексафторпропан.....	469
бромундекановая, аминирование.....	430-431
декандикарбоновая	
поликонденсация.....	459
получение.....	460
4,4'-дифенилдикарбоновая, получение.....	467-469
4,4'-дифенилоксодикарбоновая, получение.....	468-469
дихлормалеиновая	

получение.....	379-380
применение.....	379
дихлорфумаровая	
получение.....	380
изофталевая, свойства.....	463
изомасляная	
получение.....	277
этерификация.....	278
коричная	
декарбоксилирование.....	214
получение.....	214
малеиновая, применение.....	378
метакриловая	
применение.....	261
получение.....	262, 263
этерификация.....	263-266, 274
нафталевая, применение.....	487-488
нафталин-2,6-дикарбоновая	
получение.....	380-381
применение.....	380
олеиновая, применение.....	382
пеларгоновая, получение.....	382
полиакриловая, применение.....	241
пробковая	
получение.....	459
применение.....	458
себациновая, получение.....	400
синильная	
применение.....	243, 249-252, 444, 449
получение.....	269-270
терефталевая	
получение.....	347-361
аммонолиз.....	518
тиофен-2,5-дикарбоновая, получение ..	381-382
<i>n</i> -толуиловая.....	347, 358
уксусная	
винилирование.....	296, 300-303, 309, 310
применение.....	296, 300-302, 306-307, 309
разложение до кетена.....	260
ундеценовая, гидробромирование.....	430-431
фенилпропионовая, димеризация.....	482
фумаровая	
получение.....	378-380
применение.....	378
хлорсульфоновая, применение.....	645
циановая.....	595
β -цианпропионовая,	

гидрирование	438
применение	438
циклогексанкарбоновая, нитрозирование	424
янтарная, применение	227
Кислоты	
(<i>n</i> -аминоалкилфенил)карбоновые, применение	551-552
ароматические карбоновые, применение	462
дикарбоновые, получение	657-659
декарбоксилирование	440
тере-, изофталевые, аммонолиз	518
тетракарбоновые, получение	657-659
Кокс, получение	34, 35
Коксование	34, 35
Конверсия каталитическая	74-77
Контактная масса	598-599, 602-605
Крекинг	
каталитический	35-39
катализаторы	39-41
сырье	39-40
термический	28, 29
термоконтактный	30
Кремний, применение	598, 602-605, 610, 615
Кремнемедные контактные массы, получение	603-605
Кремнийорганические бисхлорформаты	636, 637
Кремнийорганические мономеры	
дегидроконденсация кремнийгидридов с углеводородами	599
магнийорганический синтез	598
прямой синтез	598-599
получение	596-641
свойства	596-601
Кремнийорганические полимеры, применение	596-598
Кремнийорганические уретаны	629-637
Кремнийорганические хлорформаты	636
Ксилилендиамин	
получение	457, 518
применение	400
Ксилилендиизоцианат	
гидрирование	519
получение	518-519
Ксилолы	348
гидродеалкилирование	46, 47
изомеризация	37, 43
<i>m</i> -ксилол, бромирование	457
<i>o</i> -ксилол	
конденсация с ацетальдегидом	486
окисление	363, 373, 375-378
применение	363-364, 366-367

п-ксилол, окисление	347, 349-361
окислительный аммонолиз.....	458, 518
Кумол, см. Изопропилбензол	
Кумола гидропероксид.....	576
Лауролактамы, применение.....	400, 432
получение.....	432-434
Мазут, крекинг термический.....	28, 29
Масло касторовое, применение.....	430
Меламин	
получение.....	594-595
применение	593,594,653
Метакриламид	
получение.....	281
применение	270-271
сульфат, гидролиз.....	271
Метакрилаты	
получение.....	269-282
применение.....	269
Метакролеин,	
окисление.....	262-263, 273, 274
получение.....	273
Металлсодержащие мономеры, включающие ковалентно-связанный металл	
получение.....	663-665
Металлсодержащие мономеры, включающие координационно-связанный металл.....	666
Металлсодержащие мономеры ионного типа, получение.....	665-666
Металлсодержащие мономеры π -типа, получение.....	666-668
Метан	
окисление.....	72
оксихлорирование.....	173
окислительный аммонолиз.....	270
переработка.....	71-73
получение.....	60
Метилакрелат, димеризация.....	443
Метиламин, фосгенирование.....	519-520
Метилацетат	
карбонилирование.....	304, 309, 310,
получение.....	304
Метилацетилен	
карбометоксилирование	279-280
реакция с фенолом	546-548
3-Метилбутандиол-1,3.....	139, 145-146
2-Метилбутен-1.....	146
3-Метилбутен-1.....	97, 146
2-Метилбутен-2.....	146
3-Метилбутен-2-ол-1.....	139

3-Метилбутен-1-ол-3.....	139
3-Метилбутен-3-ол-1.....	139
Метилвинилдихлорсилан, получение.....	612
Метилвинилкетон.....	250
Метилдихлорсилан.....	603, 612, 613
Метилендифенилуретан.....	515
Метилизоцианат, получение.....	520
Метиленнорборнен.....	169
Метилметакрилат, получение.....	269-280
2-Метилпентен-1.....	155
2-Метилпентен-2.....	155-159
4-Метилпентен-1, изомеризация.....	101
Метилпиридины, гидроксиметелирование.....	222
Метилрицинолеат, пиролиз.....	430-431
α -Метилстирол, получение.....	217, 218
<i>o</i> -Метилтолуилат, окисление.....	375
Метилтрихлорсилан, получение.....	603
Метилфенилдихлорсилан, получение.....	611
4-Метил-4'-формилдипензил, получение.....	359
4-Метил-4'-формилстильбен, получение.....	359
Метилпирокатехины, получение.....	71
4-Метилрезорцин, получение.....	71
2-Метилрезорцин, получение.....	71
5-Метилрезорцин, получение.....	71
Метилхлорид.....	603
Метилхлорсиланы, получение.....	603, 605-607, 614, 622, 623
Метилциклопентан, гидрогенолиз.....	44
дегидроизомеризация.....	44
2-Метил-5-этилпиридин, дегидрирование.....	220-221
Метод Фишера-Тропша.....	66,72,90
Моноаллилуретан, получение.....	517
Мономеры азотсодержащие.....	653-661
боросодержащие	
получение.....	649-653
применение.....	649
металлсодержащие, получение.....	661-668
с азольными циклами.....	654-657
триазиновые.....	653
олефиновые, применение.....	81-117
Мононитротолуол, получение.....	508
Монофенилуретан, получение.....	517
Монофторалканы, получение.....	201, 206
Монохлорэтилен, см. Винилхлорид	
Моноэтаноламин, самоконденсация.....	466
Моносахариды, гидрирование.....	389
Моноциклогексиламин, гидролиз.....	414

Найлон, см. Капролактамы	
Натрия сульфиды и полисульфиды, получение	642-643
Нафталин	348
окисление	373
Нафталиндиизоцианат, получение	519
Неопентилгликоль, получение	525
Нефть	
перегонка	27, 28
переработка	27, 56
<i>o</i> -Нитроанилин, восстановление	489
<i>n</i> -Нитроанилин	491
<i>n</i> -Нитроацетанилид	491
<i>m</i> -Нитробензальдегид, применение	466
<i>m</i> -Нитробензоилхлорид, применение	465
Нитробензол	
гидрирование	404, 514-515
карбометоксилирование	515-516
получение	513-514
<i>n</i> -Нитробромацетофенон, применение	465
Нитрозилхлорид, применение	426
<i>n</i> -Нитроформанилид	490
Нитрохлорбензол, применение	463
Нитроциклогексан	403
Норборнен, получение	117
α -Оксидыреакция с диоксидом углерода	564-565
Олефины, см. Углеводороды ненасыщенные	
Октагидрофеназин, получение	419, 420
Олигоэфиракрилаты	282
Органоалкоксисиланы, получение	614, 615
Органоацилоксисиланы, получение	616
Органодихлорсиланы, получение	601
Органохлорсиланы	
диспропорционирование	612-613
получение	601-607
пиролитические способы	613
химические превращения	614-615
Паральдегид, применение	223
<i>трет</i> -Пентилгидропероксид	162-163
Перегруппировки Курциуса, Гофмана и Лоссена	506-507
Перегруппировка линейных полисилоксанов	624-626
1,1'-Пероксидициклогексилламин	433-434
Перфтораллены	208
Перфторэтилен	
получение	207, 208
свойства	207

Пиперазин, получение.....	466
Пирен, окисление.....	483
Пиперилен.....	137
Пиридилэтанол, дегидратация.....	223
Пирокатехин, получение.....	71
Пиролиз.....	0, 34, 127
гетерогенно-каталитический.....	34
технология процесса.....	33, 34
α -Пирролидон	
получение.....	434-439
винилирование ацетиленом.....	224
применение.....	224-227, 281, 400
Полиамиды	
ароматические, свойства.....	454, 455
волокнообразующие.....	399, 400
полиамид-4	
применение.....	434-435
свойства.....	434
полиамид-6,6.....	400
полиамид 6Т, свойства.....	453, 456
полиамид-7, применение.....	400, 427
полиамид-8.....	400
полиамид-8,6.....	400, 457
полиамид-9.....	400
полиамид-11.....	400, 429
полиамид-12.....	400
применение.....	399, 400
свойства.....	453, 455
сетчатые	
получение.....	433
применение.....	434
Полибутадиенполиолы, получение.....	529
Полибутен	
получение.....	81, 82
применение.....	81, 82
Поливинилацетали	
применение.....	311
поливинилформаль, получение.....	311
поливинилбутираль, получение, применение.....	312
Поливинилкарбазол, применение.....	228
Поливинилпирролидон, применение.....	223
Поливинилтриметилсилан.....	638
Поливинилтриорганосиланы.....	597
Полидиметилсилоксан.....	637-638
Полидихлорфосфазен.....	648
Полиизобутилен.....	637-638
Полиимиды	

получение.....	470-472
применение.....	470-472
Поликарбонаты	
получение.....	531-535
применение.....	531-533
Поликарборансилоксаны ("дексил").....	651
получение.....	649-653
применение.....	649-654
Поли(карборан-силоксан-ацетилен).....	652
Полимеры	
карбамидо-альдегидные, применение..	590-591
селективно-проницаемые.....	637-641
серосодержащие.....	642-643
феноло-альдегидные, получение.....	569
Полиметакрилаты.....	241
Полиметилметакрилат, применение.....	269
Поли-4метилпентен-1, применение.....	82
Полинорборнен, свойства.....	113, 114
Полиолефины, применение.....	81, 82
Полиоли, получение.....	524
Полиорганосилазаны.....	596
Полиорганосиланы	
получение.....	596, 597
применение.....	596, 597
Полиорганосилоксаны.....	596, 597
Полиорганосилтианы.....	596
Полиорганофосфазены, получение.....	646
Полиоэфирполиолы, получение.....	528-530
Полипропиленоксид.....	331
Полисиламетилен.....	637-638
Полисилоксаноалкилены.....	597
Полистирол.....	209
Полисульфид натрия	
получение.....	642
применение.....	643
Полисульфоны, применение.....	343, 344
Полисульфон, применение.....	343, 344
Политриметилсиллилпропен.....	597
Политриметилсиллилпропин.....	638, 639
Полиуретаны	
получение.....	496-500
применение.....	497, 498
Полифениленоксид, получение.....	338
Полифениленсульфиды, получение.....	643
Полиформальдегид	
получение.....	316
применение.....	316

Полихлоропрен, получение.....	193
Полиэтилен, применение.....	81
Полиэтиленоксид, применение.....	327
Полиэтилентерефталат.....	346, 347
Полиэфиры	
алифатические.....	313
ароматические.....	313-315, 536-537
простые, получение, применение, свойства.....	313-315, 524
сложные	
получение.....	347, 348
применение.....	347, 348
Преполимер, получение.....	348
Пропан	
дегидрирование.....	91-95
окисление.....	333-336
окислительный аммонолиз.....	252
применение.....	246-249
Пропандиол-1,2	
получение.....	386-389
применение.....	386
Пропенилнорборнен.....	169
Пропилен.....	90-94
выделение из продуктов синтеза Фишера-Тропша.....	113
ацетоксилирование окислительное.....	391, 396
гидроформилирование.....	277
димеризация.....	100, 102, 105, 111, 153, 154
анионная.....	100
диспропорционирование.....	108, 109, 113
карбометоксилирование.....	278-279
окисление.....	247, 248, 257-258, 333-337, 443, 527
окислительный аммонолиз.....	243, 246-249
получение.....	90-95
применение.....	153-159, 252, 388
эпоксидирование.....	217, 336-337
окислительное ацетоксилирование.....	391, 396
Пропиленгликоль	
получение.....	387-389
применение.....	386
Пропиленгликоля диацетат.....	388
Пропиленкарбонат, получение.....	387
Пропиленоксид	
гидратация.....	386-388
получение.....	216, 331-338
применение.....	331
Пропиленхлоргидрин.....	337-338
β -Пропиолактон	
гидролиз.....	260-261

Процессы автотермические.....	63-66
Реакция гидросилилирования.....	635-636
Реакция переаминирования.....	630
Реакция пересилирования.....	630
Резорцин, получение.....	71, 558-559
Риформинг, каталитический.....	26, 27, 41-49
Силанолы, получение.....	614
Силандиол.....	620
N-Силиламины, фосгенирование.....	519-521
Силилирование термокаталитическое.....	610-612
Силилуретаны	
N-силилуретаны, получение.....	630-631
термолиз.....	522
O-силилуретаны, получение.....	629-630
термолиз.....	522
Синтез-газ	
применение.....	113, 163-164, 386, 388,389
получение.....	46,51
высших олефинов.....	113
Соли	
калиевые терефталевых кислот.....	366
щелочные кислот.....	361-366
Спирт	
аллиловый	
гидроформилирование.....	395-397
получение.....	285-286
применение.....	284-285, 339, 392,393
реакция с эпихлоргидрином.....	339
<i>трет</i> -бутанол, получение.....	273
кротиловый, дегидратация.....	123
метиловый	
окислительное дегидрирование.....	316-323
механизм.....	316-321
катализаторы.....	321-322
технология.....	322,323
карбонилирование.....	304
полиаллиловый.....	283
поливиниловый	
получение.....	284
применение.....	283-284
пропаргиловый	
получение.....	390
реакция с формальдегидом.....	390
этиловый	
дегидратация.....	89,90

дегидрирование.....	123
получение	
бутадиена.....	123,124
гомологизацией метанола.....	90
из синтез-газа.....	90
Спирты	
винилирование.....	292,293
изопентеновые.....	139,140
Стильбен, получение.....	216
Стирол, получение, применение.....	213-219
Сукцинимид, применение.....	437-438
Сульфолан.....	345
Сульфоны	
получение.....	344-345
применение.....	343-344
Сульфурилхлорид, применение.....	462
Тетрагидрофуран.....	393
дегидратация.....	126
применение.....	442
Тetraфторэтилен.....	207-208
Тетрахлорсилан, получение.....	615-616
Тионилхлорид, применение.....	506
Толуилендиамин, фосгенирование.....	509
Толуилендиизоцианаты	
получение.....	488, 507-511
физические свойства.....	508
Толуол	
алкилирование ацетиленом.....	235
алкилирование этиленом.....	235
карбонилирование.....	366-367
конденсация с формальдегидом.....	468
окисление.....	363-364, 405, 422-424, 464-466
получение.....	28, 30, 35
применение.....	348, 364-366, 508
<i>n</i> -Толуолсульfoxлорид, применение.....	468
Триазины.....	653
Триизоцианат, получение.....	517
Тример фосфонитрилхлорида, получение.....	583
2,2,4-Триметилпентандиол-1,3, получение.....	525
Триметилхлорсилан.....	603, 612
3,3,3-Трифторпропилен.....	209
Трифторхлорэтилен.....	209
Трихлорсилан.....	603
Триэтаноламин, винилирование.....	288-289
Углеводороды	

алифатические, см. ациклические	
алициклические	
дегидрирование.....	36, 44, 45
гидрирование.....	43
дегидроизомеризация.....	42
изомеризация.....	42, 44
получение.....	43, 46
раскрытие цикла.....	43
расщепление.....	30, 46, 49
алкилароматические	
деалкилирование.....	35, 43
расщепление.....	35, 49
конденсация.....	35
ароматические	
алкилирование.....	54-56
гидрирование.....	49
изомеризация.....	43, 47
конденсация.....	36
крекинг.....	36
деалкилирование.....	47, 49
получение.....	28, 32, 34, 42, 43, 47, 49, 56
ациклические	
гидрохлорирование.....	176-177
дегидрохлорирование.....	177
изомеризация.....	46, 56
крекинг.....	35-41
дегидроциклизация.....	46
расщепление.....	47
фторирование.....	200-204
хлорирование.....	171-173
диеновые	
жидкофазное окисление.....	162-165
получение.....	123-170
применение.....	118-123
насыщенные	
алкилирование.....	54-56
аммонолиз.....	228
ароматизация.....	67
гидрогенолиз.....	47
гидрокрекинг.....	47
дегидроциклизация.....	46
изомеризация.....	46, 47
крекинг.....	35
окисление.....	324-326
окислительное хлорирование.....	173-175
пиролиз.....	30-34
фторирование.....	199-205

хлорирование.....	171- 176
диеновые	
жидкофазное окисление.....	162-165
получение.....	123-170
применение.....	118-123
насыщенные	
алкилирование.....	54-56
аммонолиз.....	228
ароматизация.....	67
гидрогенолиз.....	47
гидрокрекинг.....	47
дегидроциклизация.....	46
изомеризация.....	46,47
крекинг.....	35
окисление.....	324-326
окислительное хлорирование.....	173-175
пиролиз.....	30-34
фторирование.....	199-205
хлорирование.....	171-176
ненасыщенные (олефины)	
гидросилилирование.....	611
высшие	
получение.....	99-117
димеризация.....	83, 86, 99-108
диспропорционирование.....	92, 108-112
низшие	
димеризация.....	99-107
диспропорционирование.....	35, 107-113
получение.....	82-99
физические свойства.....	82,83
циклические	
гидрогенолиз.....	44,45
дегидрирование.....	41-43
дегидроизомеризация.....	41, 44
изомеризация.....	43,45
крекинг.....	35
продукты пиролиза.....	30,32
циклоолефины.....	113-117
Углерод, окисление.....	60,68
диоксид	
получение.....	60,63
оксид	
гидрирование.....	66, 90, 91
конверсия каталитическая.....	77-78
получение.....	60-62, 66-68
применение.....	253, 267, 280, 309, 310
Уголь	

газификация	60-68
гидрогенизация	68-71
применение	367
продукты переработки	566-567
выделение фенола	570-572
Уксусный ангидрид, применение	298-304
Уретан	499
Фенантрен, озонлиз	467
Фенилацетилен, применение	546, 547
<i>n</i> -Фенилендиамин, получение	489-493
Фениленоксид	
получение	338
применение	338
о- и м-Фенилендиамины, получение	488, 489
Фенилметилкарбинол, дегидратация	215
Фенилхлорсилан, получение	613
применение	612
Фенилхлорсиланы, получение	610
Фенилхлоркарбонат, применение	554
Фенилэтиловые эфиры, дегидротация	213
Фенол	
получение	65, 569-588
кумольный метод	575-584
способ Рашига	574-575
выделение из продуктов нефтепереработки	573
гидрирование	401, 411, 412, 442
конденсация с ацетоном	537-544
реакции с олефинами	549
реакция с алленом	546-548
реакция с дихлоридом серы	557
реакция с <i>n</i> -изопропенилфенолом	548, 549
реакция с метилацетиленом	546-548
реакция с тетрахлоридом углерода	555, 556
реакция с 2-хлорпропеном-1	549
реакция с серной кислотой	556
реакция с 2-хлорпропеном-1	549
фосгенирование	553-555
бромирование	588-590
применение	549
Флавана производные	542
Формальдегид	
карбонилирование	385
конденсация с анилином	511-513
получение	223-226, 316-326
применение	225, 268, 316, 390-391
этинилирование	390

конденсация с ацетиленом.....	390
конденсация с 2-алкилпиридином.....	222
Форманилид.....	490
N-Формил-п-фенилендиамин.....	490
Фосген	
получение.....	509,510
применение.....	553-555, 557
Фосфазены	
получение.....	646-649
применение.....	646
Фосфонитрилхлориды, свойства.....	646
Фреоны.....	210-211
дифторхлорметан.....	211
дифторхлорэтан.....	210
фтортрихлорметан.....	191
Фторирование углеводородов	
криогенное.....	202, 203
металлфторидный процесс.....	202
электрохимическое.....	203, 204
Фторирующие агенты.....	204-206
Фторполимеры	
поливинилиденфторид.....	199
политетрафторэтилен.....	199
Фуран.....	393
Фурфурол, применение.....	393
Хладоны, см. Фреоны	
Хлорангидрид фталевой кислоты, конденсация с дифенилкарбамидом.....	494
Хлорангидриды, получение.....	461-463
Хлорбензол	
гидролиз щелочью.....	574
омыление.....	574
реакция с хлорсульфоновой кислотой.....	645
<i>n</i> -Хлорбензолсульфохлорид.....	645
Хлористый этил, хлорирование.....	644.
Хлоропрен	
Получение.....	193-197
применение.....	193
свойства.....	193
2-Хлоропрен-1, применение.....	549
Хлорсиланол.....	620
Хлорфосфазены, получение.....	646
Хлорэтен, см. Винилхлорид	
β-Хлорэтилбензол, пиролитическое разложение.....	214
N-(β-{Хлорэтил}пирролидон, дегидрогалогенирование.....	228
Цианамид, применение.....	270

700 Циангидрин, получение.....	244, 250, 269, 270
Цианбутены, получение.....	444
Циклогексан	
нитрование.....	403
нитрозирование.....	426, 427
окисление.....	402, 409-411, 428, 441-442
получение.....	405-409
реакция с хлористым нитрозилом.....	404
Циклогексанол	
дегидрирование.....	411, 415-416
окисление.....	401-402
получение.....	415-416
Циклогексанон	
диспропорционирование водорода.....	416
конденсация.....	416
окисление.....	402, 403
оксимирование.....	401, 402, 404
получение.....	411
применение.....	433-434
Циклогексаноноксим	
изомеризация.....	419-422
получение.....	417-420
Циклогексен, получение.....	110
2-(1'-Циклогексенил)-циклогексанон-1.....	410
получение.....	416
Циклогексенон, получение.....	416
Циклогексиламин.....	404
гидролиз.....	414, 415
получение.....	413, 414
2-Циклогексилденциклогексанон-1.....	410
изомеризация.....	416
получение.....	416
Циклододеканон.....	460
1,5,9-Циклододекатриен	
гидрирование.....	432
получение.....	432, 460
окисление.....	460
Циклокарбонаты	
получение.....	564-568
применение.....	559-564
Циклокарбонаты полифункциональные, получение.....	567-568
Циклооктадиен-1,5, получение.....	167
Циклоолефины, получение.....	113-117
Циклопентадиенил-5-эндо-норборнен-2'-ил-5'-метан.....	170
Циклопентан, получение.....	34
Циклопентен, получение.....	115-117

Циклосилоксаны	
получение	614, 615, 628, 629
физические свойства	626, 627
Циклооктатетраен, применение	429
Эпихлоргидрин	
гидролиз щелочной	527
получение	197, 199, 285, 341, 343, 527
применение	339-341
свойства	340
Этан	
фторирование	201, 205
хлорирование	170-173
оксихлорирование	188, 189
Этанол, см. Спирты	
Этилбензол	
дегидрирование	214
окисление	215, 307-308
получение	214, 348
Этилдихлорсилан	608-609
Этилен	
ацетоксилирование	385
гипохлорирование	327-329
димеризация	96, 102, 104
метатезис со стильбеном	216
окисление	242, 329, 330
окислительное карбонилирование	261
оксихлорирование	173
получение	30-34, 86-89
применение	159, 242, 252, 302, 303, 327-330, 612
теломеризация	427-428
хлорирование	180, 643
тримеризация	111
фторирование	207
цианирование	252
Этиленгликоль	
получение	383-386
применение	383, 644
Этиленоксид	
гидратация	383-384
карбоксилирование	385
получение	327-330
применение	228, 242-246, 327
Этиленхлоргидрин, получение, применение	327-329, 384
Этиленциангидрин	
гидролиз	244, 260, 267
дегидратация	244, 245

применение.....	242-244
Этилидендиацетат	
получение.....	287, 298, 305-307
разложение.....	308-309
Этилиденнорборнен.....	169
получение.....	235, 236
Этилхлорсиланы, получение.....	602-603, 607-608
Этилтолуол, дегидрирование.....	236
Эфир аллилглицидиловый , получение	339, 340
применение.....	339
Эфир аллил- <i>трет</i> -бутиловый	
гидроформилирование.....	392
получение.....	392
разложение.....	393
Эфир диметиловый, гидроформилирование.....	310
Эфир диметиловый терефталевой кислоты.....	347
Эфир метил- <i>трет</i> -бутиловый, получение	46
Эфир метиловый <i>n</i> -толуиловой кислоты	
Эфир α - и β -фенилэтиловый, дегидратация.....	215
Эфиры виниловые	
простые	
получение.....	289-293
применение.....	289, 290
сложные	
применение.....	294,295
Эфиры хлоргидриновые, применение.....	565, 566

CONTENTS

PREFACE	20
INTRODUCTION.....	23

Part I

BASIC TECHNOLOGICAL PROCESSES OF MANUFACTURING BASIC MATERIALS IN THE SYNTHESIS OF MONOMERS

Chapter 1. Refining processes.....	26
1.1. Thermal destruction processes.....	27
1.1.1. Atmospheric-vacuum oil refining.....	27
1.1.2. Visbreaking.....	28
1.1.3. Thermal cracking.....	28
1.1.4. Thermal contact cracking.....	30
1.1.5. Pyrolysis of oil raw material.....	30
Chemistry of basic pyrolysis process.....	30
General aspects of the process technology.....	32
Other methods of pyrolysis.....	34
1.1.6. Coking.....	34
1.2. Catalytic processes.....	35
1.2.1. Catalytic cracking.....	35
Basic material and target products.....	39
Cracking catalysts	39
1.2.3. Catalytic reforming.....	41
Basic material and target products.....	43
Transformations of six-membered cycloalkanes.....	43
Transformations of five-membered cycloalkanes.....	44
Transformations of alkanes.....	46
Transformations of aromatic hydrocarbons	47
1.2.3. Hydrocracking	49
Basic material and target products	49
General aspects of the process technology.....	50
1.2.4. Alkylation processes.....	54
1.2.5. Isomerization of alkanes.....	56
1.3. Structure of the present-day refinery.....	56

Chapter 2. Coal and gas processing processes	60
2.1. Gasification of coal.....	60
2.1.3. Autothermal processes.....	63
2.1.4. Gasification in pseudofluidized layer. Manufacture of carbon oxide.....	66
2.1.5 Hydrogenation of coal.....	68
2.2. Processing of natural and casing-head gases and lease condensate	71
2.2.1. Processing of natural gas.....	71
2.2.2. Processing of lease condensate.....	73
2.3. Chemical backgrounds of manufacture of hydrogen.....	74
2.3.1. Catalytic steam conversion of hydrocarbons.....	74
2.3.2. Catalytic conversion of carbon oxide.....	77
2.3.3. General aspects of hydrogen manufacture technology.....	79

Part II

MONOMERS FOR POLYMERIZATION POLYMERS

Chapter 3. Olefin monomers	81
3.1. Lower olefins.....	82
3.1.3. Basic material in the manufacture of lower olefins.....	83
3.1.4. Manufacture of ethylene.....	86
High-temperature dehydrogenation of ethane.....	87
Manufacture of ethylene from methane.....	87
Manufacture of ethylene from methanol.....	88
Dehydration of ethanol.....	89
3.1.3. Manufacture of propylene.....	90
Isolation of propylene from refinery and cracking gases.....	90
Isolation of propylene from the products of Fischer-Tropsch synthesis	90
Thermal dehydrogenation of propane.....	92
Catalytic dehydrogenation of propane and other lower alkanes (Oleflex process).....	92
3.1.4. Manufacture of 1-butene.....	95
Isolation of 1-butene from hydrocarbon fractions C ₄	95
Catalytic dimerization of ethylene.....	96
3.1.5. Manufacture of isobutylene.....	97
Isolation of isobutylene from hydrocarbon fractions C ₄	97

Dehydrogenation of isobutene.....	98
Isomerization of 1-butene.....	99
Synthesis of isobutylene from acetone.....	99
3.2. Higher olefins.....	99
3.2.1. Manufacture of higher olefins by dimerization and codimerization of olefins.....	99
Cationic dimerization of olefins.....	100
Anionic dimerization of olefins.....	101
Dimerization in the presence of organometallic catalysts.....	102
Coordination-catalytic dimerization and codimerization of olefins.....	103
Dimerization of <i>n</i> -butenes.....	105
Codimerization of propylene and <i>n</i> -butenes.....	105
3.2.2. Disproportionation of olefins.....	108
3.2.3. Dimerization and disproportionation of olefins in a single technological process.....	110
Synthesis of isopentenes from ethylene.....	110
Manufacture of isopentenes from propylene.....	111
Manufacture of isopentenes and higher olefins from ethylene, propylene, and their mixtures.....	112
3.2.4. Manufacture of higher olefins from synthesis gas.....	113
3.2.5. Manufacture of cycloolefins	113
Synthesis of cyclopenten.....	115
Synthesis of cyclohexent.....	116
Synthesis of nonbornene.....	117
Chapter 4. Diene monomers.....	118
4.1. 1,3-Butadiene.....	122
4.1.1. Lebedev's method.....	123
4.1.2. Ostromyslensky's method.....	123
4.1.3. Manufacture of butadiene from acetylene.....	124
Synthesis of butadiene via aldol (the aldol method).....	124
Synthesis of butadiene via butynediol.....	126
Synthesis of butadiene via dimerization of acetylene.....	127
Pyrolysis of hydrocarbon raw material	127
4.1.4. Industrial methods for the manufacture of butadiene from butane or 1-butene.....	127
Dehydrogenation of C ₄ -C ₅ hydrocarbons to olefins.....	129
Oxidative dehydrogenation of butane and butanes.....	129
One-step dehydrogenation of butane to butadiene.....	131

Isolation of butadiene.....	133
4.2. Isoprene.....	135
4.2.1 Two-step manufacture of isoprene from isobutylene and formaldehyde.....	136
Reaction mechanism.....	137
Transformation of 1,3-glycols into dioxanes.....	139
Formation of isopentene alcohols.....	139
Transformation of 4,4-dimethyl-1,3-dioxane into isoprene	140
4.2.2. Manufacture of isoprene from isobutylene and formaldehyde via 3-methyl-1,3-butanediol (MBD).....	143
4.2.3. Manufacture of isoprene from isobutylene and methylal.....	145
4.2.4. Manufacture of isoprene by dehydrogenation of hydrocarbons C ₅	146
Two-step dehydrogenation of isopentane to isoprene.....	146
One-step dehydrogenation of isopentane to isoprene	149
Two-step oxidative dehydrogenation of isopentane to isoprene..	150
4.2.5. Manufacture of isoprene from propylene.....	153
Dimerization of propylene.....	153
Isomerization of 2-methyl-1-pentene to 2-methyl-2-pentene	155
Cracking of 2-methyl-2-pentene	156
Synthesis of isoprene from ethylene and propylene.....	159
4.2.6. Manufacture of isoprene from acetylene and acetone.....	159
4.2.7. Manufacture of isoprene by liquid-phase oxidation of hydrocarbons	162
4.2.8. Manufacture of isoprene from 2-butenes and synthesis gas.....	163
4.3. Diene monomers for the manufacture of ethylene-propylene-diene rubbers	165
4.3.1. Manufacture of nonconjugated dienes.....	166
Synthesis of dicyclopentadiene.....	166
Synthesis of 1,4-hexadiene.....	167
Synthesis of 1,5-cyclooctadiene.....	167
4.3.2. Manufacture of norbornene derivatives.....	168
Synthesis of ethylidenenorbornene.....	168
Synthesis of methylenenorbornene.....	169
Synthesis of propenylnorbornene.....	169
Synthesis of 5'-(buten-2-yl-4)-2'-norbornene.....	170
Synthesis of cyclopentadienyl-5- <i>endo</i> -norbornen-2-yl-5'-methan	170
Chapter 5. Halogen-containing monomers.....	171
5.1. Chlorine-containing monomers.....	171
5.1.3. Theoretical backgrounds of hydrocarbon chlorination.....	171

5.1.4. Oxidative chlorination.....	173
5.1.5 Hydrochlorination.....	176
5.1.4. Dehydrochlorination	176
5.1.5. Manufacture of chloroorganic compounds.....	177
Gas-phase chlorination of hydrocarbons and chlorine derivatives	177
Liquid-phase chlorination of hydrocarbons.....	178
Gas-phase decomposition of chlorine derivatives	179
5.1.6. Manufacture of vinyl chloride.....	180
Balanced method of vinyl chloride synthesis from ethylene	181
One-step of vinyl chloride synthesis from ethylene (Staffer proc.)	185
Two-step synthesis of vinyl chloride from ethylene.....	186
Synthesis of vinyl chloride from ethane.....	187
Hydrochlorination of acetylene.....	189
5.1.7. Manufacture of vinylidene chloride.....	191
5.1.8. Manufacture of chloroprene.....	193
Preparative methods of obtaining chloroprene.....	193
Industrial methods for the synthesis of chloroprene.....	194
5.1.9. Manufacture of epichlorohydrin.....	197
5.2. Fluorine-containing monomers.....	199
5.2.1. Theoretical backgrounds of fluorination processes.....	199
5.2.2. Mechanism of fluorination reactions.....	200
5.2.3. Methods of fluorination of alkanes	201
Metal fluoride process	202
Cryogenic fluorination.....	202
Electrochemical fluorination.....	203
5.2.4. Fluorinating agents.....	204
Molecular fluorine.....	204
Hypofluorites.....	204
Hydrogen fluoride.....	205
5.2.5. Manufacture of vinyl fluoride.....	206
5.2.6. Manufacture of vinylidene fluoride	207
5.2.7. Manufacture of perfluoro-derivatives of hydrocarbons.....	207
Synthesis of tetrafluoroethylene.....	207
Synthesis of hexafluorobutadiene.....	208
Synthesis of perfluoroallenes.....	209
5.2.8. Manufacture of other fluoro-derivatives of hydrocarbons.....	209
Synthesis of trifluorochloroethylene.....	209
Synthesis of sym-dichlorodifluoroethylene.....	209
Synthesis of 3,3,3-trifluoropropylene.....	209
5.2.9. Manufacture of chladones (freons).....	210

Chapter 6. Vinylic monomers with aromatic and heterocyclic substituents..	212
6.1. Styrene and its derivatives.....	212
6.1.1. Manufacture of styrene	212
Preparative methods of obtaining styrene.....	213
Industrial methods for the manufacture of styrene	214
6.1.2. Manufacture of α -methylstyrene.....	218
6.2. Vinylpyridines.....	219
6.2.1. General aspects of basic methods for the synthesis of vinylpyridines	221
6.2.2. Industrial methods for the manufacture of vinylpyridines	221
Synthesis of 2-methyl-5-vinylpyridine.....	220
Synthesis of 2- and 4-vinylpyridines and 2-vinyl-5-ethylpyridine	222
6.3. N-Vinylpyrrolidinone	223
6.3.1. Direct vinylation of α -pyrrolidinone by acetylene.....	224
6.3.2. Indirect vinylation of α -pyrrolidinone	226
6.4. N-vinylcarbazole	228
6.4.1. Manufacture of N-vinylcarbazole through vinylation by acetylene...	229
6.4.2. Manufacture of N-vinylcarbazole by the vinyl exchange reaction...	230
6.4.3. Manufacture of N-vinylcarbazoles by multi-step processes.....	231
Decomposition of N-(2-hydroxyethyl)carbazole	231
Decomposition of 1-substituted N-ethylcarbazoles.....	233
6.5. Other vinylic monomers.....	234
6.5.1. Manufacture of ethylidenenorbornene.....	234
6.5.2. Manufacture of vinyl toluene.....	235
6.5.3. Manufacture of vinyl ketones.....	236
Synthesis of vinyl methyl ketone.....	236
Synthesis of isopropenyl methyl ketone.....	238
Synthesis of vinyl phenyl ketone.....	239
Synthesis of vinylene carbonate.....	239
Chapter 7. Acrylic monomers.....	241
7.1. Acrylonitrile.....	242
7.1.1. Synthesis of acrylonitrile via ethylene oxide and ethylene cyanohydrin	243
7.1.2. Oxidative ammonolysis of propylene.....	246
7.1.3. Synthesis of acrylonitrile from acetylene and prussic acid	249
7.1.4. Synthesis of acrylonitrile via acetaldehyde and hydroxynitril.....	251

7.1.5. Synthesis of acrylonitrile from propylene and nitrogen oxides.....	252
7.1.6. Synthesis of acrylonitrile by direct interaction of ethylene, prussic acid, and oxygen.....	252
7.1.7. Oxidative ammonolysis of propane.....	252
7.2. Acrylamide.....	252
7.2.1. Preparative methods of obtaining acrylamide.....	253
7.2.2. Industrial methods for the manufacture of acrylamide	254
7.3. Acrylic acid	255
7.3.1. Hydrolysis of acrylonitrile.....	255
7.3.2. Hydrocarboxylation of acetylene.....	257
7.3.3. Vapor-phase oxidation of propylene.....	257
7.3.4. Hydrolysis of ethylene cyanohydrin.....	260
7.3.5. Hydrolysis of β -propiolactone	260
7.3.6. Oxidative carbonylation of ethylene.....	261
7.4. Methacrylic acid	261
7.4.1. Gas-phase oxidation of isobutylene.....	262
7.4.2. Oxidation of methacrolein	262
7.4.3. Gas-phase oxidation of methacrolein.....	263
7.5. Acrylates.....	263
7.5.1. Manufacture of acrylates by esterification of acrylic and methacrylic acids	263
Esterification by alcohols in the presence of sulfuric acid.....	263
Esterification by alcohols in the presence of ion-exchange resins	264
Esterification by olefins.....	265
7.5.2. Manufacture of acrylates via transesterification.....	265
Transesterification in the presence of acidic catalysts.....	265
Transesterification in the presence of ion-exchange resins.....	266
Transesterification in the presence other transesterification catalysts.....	266
7.5.3. Manufacture of acrylates from ethylene cyanohydrin.....	266
7.5.4. Manufacture of acrylates from acetylene by the Reppe reaction.....	267
BASF process.....	267
Rom and Haas process.....	267
7.5.5. Manufacture of acrylates from ketene and formal.....	268
7.5.6. Manufacture of acrylates from acrylonitrile.....	268
7.6. Methacrylates.....	269
7.6.1. Manufacture of methacrylate from acetone and cyanohydrin.....	269
Synthesis of cyanohydrin (prussic acid).....	269
Condensation of acetone and prussic acid	270
Synthesis of methacrylamide sulfate.....	270

Hydrolysis or esterification of methacrylamide sulfate	271
Commercial realization of the process.....	272
7.6.2. Manufacture of methyl methacrylate from tert-butyl alcohol.....	273
Oxidation of tert-butyl alcohol to methacrolein	273
Oxidation of methacrolein to methacroleinic acid.....	273
Esterification of methacrylic acid to methyl methacrylate.....	274
7.6.4. Manufacture of methyl methacrylate from isobutylene.....	274
7.6.5. New methods for the synthesis of methyl methacrylate.....	277
Synthesis of methyl methacrylate via isobutyraldehyde.....	277
Carbomethoxylation of propylene.....	278
Carbomethoxylation of methylacetylene.....	279
Methoxycarbonylation of allene and methylacetylene-allene Fraction.....	280
7.6.5. Manufacture of other alkyl methacrylates.....	281
Synthesis of methacrylamide.....	281
Synthesis of hydroxyethyl methacrylate.....	281
7.7. Oligoetheracrylates.....	282
Chapter 8. Alcohols and vinyl ethers.....	283
8.1. Polyvinyl and polyallyl alcohols.....	284
8.2. Backgrounds of vinylation processes	286
8.3. Vinyl ethers.....	289
8.3.1. Manufacture of vinyl ethers by vinylation of alcohols.....	290
Vinylation of alcohols under atmospheric pressure.....	290
Vinylation of alcohols under elevated pressure	292
Other methods for the synthesis of vinyl ethers.....	293
8.4. Vinyl esters. Vinyl acetate.....	294
Synthesis of vinyl acetate from acetylene and acetic acid.....	296
Synthesis of vinyl acetate from acetaldehyde and acetic anhydride.....	298
Synthesis of vinyl acetate from ethylene and acetic acid.....	300
Synthesis of vinyl acetate from alternative sources.....	304
8.5 Derivatives of polyvinyl alcohol – polyvinylacetals.....	311
Chapter 9. Monomers for polyethers.....	313
9.1. Formaldehyde.....	316
9.1.1 Mechanism and catalysts of oxidative dehydrogenation of methanol	316
Mechanism of oxidative dehydrogenation of methanol.....	316

Catalysts of oxidative dehydrogenation of methanol.....	321
General aspects of the technology of oxidative dehydrogenation of methanol.....	322
9.1.2. Manufacture of formaldehyde.....	323
Synthesis of formaldehyde with oxide catalysts.....	323
Oxidation of natural gas and lower alkanes.....	324
9.2. Ethylene oxide	327
9.2.1. Manufacture of ethylene oxide via ethylene chlorohydrin.....	327
9.2.2. Direct oxidation of ethylene.....	329
9.3. Propylene oxide	331
9.3.1 Manufacture of propylene oxide by direct oxidation with oxygen..	333
Oxidation of propane.....	333
Noncatalytic liquid-phase oxidation of propylene.....	333
Catalytic liquid-phase oxidation of propylene.....	334
Liquid-phase oxidation of propylene by peroxides.....	334
Epoxidation of propylene.....	336
9.3.2. Manufacture of propylene oxide by oxidation of propylene via propylene chlorohydrin.....	337
9.4. Phenylene oxide.....	338
9.5. Allyl glycidyl	339
9.6. Epichlorohydrin	340
Manufacture of epichlorohydrin from glycerol.....	341
Manufacture of epichlorohydrin from allyl chloride.....	342
9.7. Sulfones.....	343

Part III

MONOMERS FOR POLYCONDENSATION POLYMERS

Chapter 10. Monomers for polyesters.....	346
10.1. Terephthalic acid and dimethyl terephthalate.....	347
10.1.1. Du Pont process.....	349
10.1.2. Witten process.....	350
10.1.3. Amoco process.....	351
Mechanism of <i>p</i> -xylene oxidation.....	351
Intermediate and side products in oxidation of <i>p</i> -xylene to terephthalic acid	358
Technology of manufacture of terephthalic acid	360
10.1.4. One-step VNIPIM process.....	361
10.1.5. Manufacture of aromatic and heterocyclic carboxylic acids by thermal transformation of their alkali salts.....	361

Transformations of alkali salts.....	362
Synthesis of terephthalic acid from toluene and xylenes.....	363
10.1.6. Mitsubishi process.....	366
10.1.7. Manufacture of terephthalic acid from coal.....	367
10.2. Maleic anhydride.....	368
10.2.1. Manufacture of maleic anhydride by gas-phase oxidation of benzene.....	368
10.2.3. Manufacture of maleic anhydride by oxidation of butane.....	370
10.2.3. Manufacture of maleic anhydride by oxidation of <i>n</i> -butenes.....	371
10.2.4. Isolation of maleic anhydride as a side product in the manufacture of phthalic anhydride.....	372
10.3. Phthalic anhydride.....	372
10.3.1. Vapor-phase oxidation of <i>o</i> -xylene or naphthalene.....	374
10.3.3. Liquid-phase oxidation of <i>o</i> -xylene or naphthalene.....	375
10.3.3. VNIIOS process.....	375
10.4. Fumaric acid.....	378
10.5. Dichloromaleic and dichlorofumaric acids and their derivatives.....	379
10.5.1. Manufacture of dichloromaleic acid and its anhydride.....	379
10.5.2. Manufacture of dichlorofumaric acid and its anhydride.....	380
10.6. 2,6-Naphthalenedicarboxylic acid.....	380
10.7. Thiophene-2,5-dicarboxylic acid.....	381
10.8. Azelaic acid.....	382
10.9. Diols.....	383
10.9.1. Manufacture ethylene glycol.....	383
Hydration of ethylene oxide.....	383
Other methods for the synthesis of ethylene glycol	384
10.9.2. Manufacture of 1,2-propanediol.....	386
Hydration of propylene oxide.....	386
Other methods for the synthesis of 1,2-propanediol	388
10.9.3 Manufacture of 1,4-butanediol.....	389
Synthesis of 1,4-butanediol from acetylene and formaldehyde..	390
Synthesis of 1,4-butanediol from propylene.....	391
Synthesis of 1,4-butanediol from renewable raw material (Cvaker Oatz process).....	393
Propylene of 1,4-butanediol by acetoxylation of butadiene (Mitsubishi process).....	393
Synthesis of 1,4-butanediol through chlorination of butadiene (Toyo Soda process).....	394
Synthesis of 1,4-butanediol through hydroformylation of allyl alcohol (Kurare process).....	395

10.9.4. Manufacture of 1,4-dimethylcyclohexane.....	398
Chapter 11. Monomers for polyamides.....	399
11.1. Monomers for polymerization polyamides	400
11.1.1. Manufacture of caprolactam.....	401
Methods for the synthesis of caprolactam.....	401
Main stages in the synthesis of caprolactam	405
Synthesis of caprolactam from toluene.....	422
Photochemical synthesis of caprolactam.....	426
11.1.2. Manufacture of valerolactam.....	427
11.1.3. Manufacture of 7-aminoheptanoic acid.....	427
11.1.4. Manufacture of caprilolactam.....	429
11.1.5. Manufacture of 9-aminopelargonic acid	429
11.1.6. Manufacture of 11-aminoundecanoic acid.....	429
11.1.7. Manufacture of lauro lactam.....	432
Trimerization of butadiene.....	432
Heamisher Huls process.....	433
Uber process.....	433
11.1.8. Manufacture of α -pyrrolidinone.....	434
Amination of γ -butyrolactone.....	435
Noncatalytic synthesis of α -pyrrolidinone.....	435
Reductive amination of maleic anhydride.....	436
Other methods for the synthesis of α -pyrrolidinone.....	437
11.2. Monomers for polycondensation polyamides derived from dicarboxylic acids and diamines.....	439
11.2.1 Manufacture of adipic acid.....	440
Synthesis of adipic acid from cyclohexane.....	441
Synthesis of adipic acid from tetrahydrofurane.....	442
Synthesis of adipic acid from phenol.....	442
Other industrial methods for the synthesis of adipic acid.....	442
11.2.2. Manufacture of adiponitrile.....	443
Synthesis of adiponitrile from adipic acid.....	443
Synthesis of adiponitrile from butadiene.....	444
Synthesis of adiponitrile from acrylonitrile by electrochemical method.....	445
Catalytic dimerization of acrylonitrile.....	446

11.2.3. Manufacture of hexamethylenediamine.....	447
Synthesis of hexamethylenediamine from adipic acid.....	447
Synthesis of hexamethylenediamine via 1,6-hexanediol.....	449
Synthesis of hexamethylenediamine from butadiene.....	449
Dimerization of acrylonitrile.....	450
11.2.4 Manufacture of other monomers for the synthesis of polyamides ..	450
11.2.5. Manufacture of <i>m</i> -xylylenediamine.....	457
Bromination of xylene.....	457
Oxidative ammonolysis.....	458
11.3. Monomers for other fiber-forming polyamides	458
11.3.1. Manufacture of fiber-forming polyamides based on suberic acid and 1,4-diaminomethylcyclohexane.....	458
Synthesis of suberic acid	459
Synthesis of 1,4-diaminomethylcyclohexane.....	459
11.3.2. Manufacture of fiber-forming polyamides based on decanedicarboxylic acid and 4,4'-diaminodicyclohexylmethane....	459
Synthesis of decanedicarboxylic acid.....	460
Synthesis of 4,4'-diaminodicyclohexylmethane.....	460
11.4. Monomers for fully aromatic polyamides.....	461
11.4.1. Manufacture of aromatic acid chlorides.....	461
Synthesis of acid chlorides from xylenes.....	461
Thionyl method.....	462
11.4.2. Manufacture of monomers for fiber-forming polyamides by polycondensation of 4,4'-diaminodiphenyl sulfone.....	463
11.4.3. Manufacture of 2,5-bis-(<i>p</i> -aminophenyl)-1,3,4-oxadiazole.....	464
11.4.4. Manufacture of 5,5'-bis(<i>m</i> -aminophenyl)-2,2'-bis(1,3,4-oxadiazolyl).....	465
11.4.5. Manufacture of 4,4'-bis-(<i>p</i> -aminophenyl)-2,2-dithiazole.....	465
11.4.6. Manufacture of bis-(<i>m</i> -aminophenyl)-thiazolo(5,4- <i>d</i>)thiazole.....	466
11.4.7. Manufacture of monomers for polyamides based on piperazine and diacids.....	466
Synthesis of piperazine.....	466
Synthesis of 4,4'-diphenyldicarboxylic acid.....	467
Chapter 12. Monomers for polyimides.....	470
12.1. Pyromellitic dianhydride.....	472
12.1.1. Manufacture of durene.....	473
12.1.2. Manufacture of pyromellitic dianhydride.....	475
12.2. Diphenyltetracarboxylic dianhydrides.....	481

12.2.1. Manufacture of 2,2',3,3'-diphenyltetracarboxylic dianhydride.....	481
12.2.2. Manufacture of 2,3,5,6-diphenyltetracarboxylic dianhydride.....	482
12.2.3. Manufacture of 2,2',6,6'-diphenyltetracarboxylic dianhydride	483
12.2.4. Manufacture of 3,3',4,4'-diphenyltetracarboxylic dianhydride	484
12.3. Naphthalenetetracarboxylic dianhydrides.....	485
12.3.1. Manufacture of 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride ...	485
12.3.2. Manufacture of 2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic dianhydride ...	486
12.4. Benzophenone- and perylenetetracarboxylic dianhydrides.....	486
12.4.1. Manufacture of 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride	486
12.4.2. Manufacture of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride	487
12.5. Aromatic diamines.....	488
12.5.1. Manufacture of <i>o</i> - and <i>m</i> -phenylenediamines.....	488
12.5.2. Manufacture of <i>p</i> -phenylenediamine.....	489
12.5.3. Manufacture of benzidine.....	493
12.5.4. Manufacture of 4,4'-diaminodiphenylmethane.....	493
12.5.5. Manufacture of 4,4'-diaminodiphenyl oxide.....	493
12.6. Aniline derivatives.....	494
12.6.1. Manufacture of anilinophthalein.....	494
12.6.2. Manufacture of anilinofluorene.....	495
12.6.3. Manufacture of anilinoanthrone.....	495
Chapter 13. Monomers for polyurethanes.....	496
13.1 Diamines.....	500
13.1.1 Manufacture of diamines by reduction of dinitriles.....	500
13.1.2 Manufacture of diamines by reduction of aromatic dinitro compounds.....	501
Reduction of dinitro compounds by metals in acidic medium...	502
Reduction of dinitro compounds by metals in alkaline medium..	503
Reduction of nitro compounds by sulfides	504
Catalytic reduction of dinitro compounds.....	504
13.2 Diisocyanates and isocyanates.....	505
13.2.1 Phosgenation of amines.....	506
13.2.2 Curtius, Hofmann and Lossen rearrangements.....	506
13.2.3 Manufacture of tolylene diisocyanates.....	508
Reduction of dinitrotoluenes to tolylenediamine.....	509
Phosgenation of tolylenediamine	509
Synthesis of phosgene.....	509
Other industrial methods for the manufacture of tolylene diisocyanates.....	510

13.2.4 Manufacture of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate	511
Condensation of aniline with formaldehyde.....	512
Synthesis of aniline.....	513
13.2.5. Manufacture of other diisocyanates.....	516
13.2.6 Synthesis of isocyanates using organosilicon compounds	519
Phosgenation of N-silylamines.....	519
Thermolysis of N-silylurethanes.....	522
Thermolysis of O-silylurethanes	522
13.3 Polyols and polyethers.....	524
13.3.1 Manufacture of β -diols.....	525
13.3.2. Manufacture of glycerol.....	526
13.3.3. Manufacture of arylaliphatic diols	528
13.3.4. Manufacture of monomers for poly(ether polyols).....	528
Chapter 14. Monomers for polycarbonates.....	531
14.1 Bisphenols.....	535
14.1.1 Manufacture of bisphenol A.....	537
Condensation of phenol with acetone.....	537
Condensation of phenol with acetone in the presence of ion-exchange resins.....	544
Synthesis of bisphenol A from phenol and methylacetylene or allene.....	546
Synthesis of bisphenol A from phenol and <i>p</i> -isopropenylphenol.....	548
Synthesis of bisphenol A from phenol and 2-chloropropene-1 ...	549
Methods of purification of bisphenol A	550
14.1.2 Manufacture of halogen-substituted bisphenols.....	550
Synthesis of tetrachlorobisphenol A.....	551
Synthesis of tetrabromobisphenol A.....	552
14.2 Diphenyl carbonate.....	552
14.2.1 Manufacture of diphenyl carbonate by phosgenation of phenols....	553
14.2.2. Manufacture of diphenyl carbonate by interaction of phenol with carbon tetrachloride.....	555
14.3 Bisphenol S.....	556
14.4 Resorcinol.....	558
14.5 Cyclocarbonates.....	559
14.5.1. Manufacture of cyclocarbonates from α -oxides.....	564
14.5.2. Manufacture of cyclocarbonates from chlorohydrin ethers	565
14.5.3. Manufacture of cyclocarbonates from diols.....	566

14.5.4. Manufacture of multifunctional cyclocarbonates.....	567
Chapter 15. Monomers for phenol- and amino-aldehyde polymers.....	569
15.1. Monomers for phenol-aldehyde polymers.....	569
15.1.1. Manufacture of phenols.....	569
Isolation of phenols from the products of coal processing.....	570
Isolation of phenols from the products of oil refining.....	573
Synthesis of phenols via sulfonation of benzene.....	573
Alkaline hydrolysis of chlorobenzene (Dow Chemical method)..	574
Rachig modified method (Hooker Chem process).....	574
Cumene method.....	575
Oxidation of benzene	584
15.1.2. Manufacture of bromophenols and their derivatives – antipyrenes..	588
15.2. Monomers for carbamido-aldehyde polymers.....	590
15.2.1. Manufacture of carbamide.....	591
15.2.2. Manufacture of melamine.....	593
Chapter 16. Organosilicon monomers.....	596
16.1. Methods of obtaining organosilicon monomers.....	598
16.1.1. Organomagnesium synthesis	598
16.1.2. Direct synthesis.....	598
16.1.3. Dehydrocondensation of silicon hydrides with hydrocarbons.....	599
16.1.4. Condensation of silicon hydrides with halogen-derivatives.....	599
16.1.5. Hydrosilylation.....	599
16.2. Organochlorosilanes.....	601
16.2.1. Manufacture of methyl- and ethylchlorosilanes by direct synthesis	602
Synthesis of silicon-copper contact mass.....	603
Synthesis of methylchlorosilanes.....	605
Synthesis of ethylchlorosilane	607
Synthesis of ethyldichlorosilane	608
Synthesis of diethyldichlorosilane.....	609
Synthesis of phenylchlorosilanes.....	610
16.2.2. Manufacture of organochlorosilanes by thermocatalytic silylation	610
Synthesis of methylphenyldichlorosilane.....	611
Hydrosilylation of unsaturated compounds.....	611
High-temperature condensation method.....	612
16.2.3. Manufacture of organochlorosilanes by disproportionation reactions	612
16.2.4. Pyrolytic methods for the synthesis of organochlorosilanes	613
16.2.5. Manufacture of organosilicon monomers by chemical	

transformations of organochlorosilanes.....	614
16.2.6. Manufacture of tetrachlorosilane.....	615
16.2.7. Purification of diorganodichlorosilanes	616
16.3. Monomers for siloxane rubbers.....	617
16.3.1. Manufacture of siloxane rubbers	617
16.3.2. Manufacture of siloxane monomers by hydrolysis of diorganodichlorosilanes.....	619
General aspects of hydrolysis of diorganodichlorosilanes	620
Industrial methods for the hydrolysis of diorganodichlorosilanes.....	621
16.3.3. Other methods of obtaining siloxane monomers	623
Thermal rearrangement of linear polysiloxanes.....	623
Catalytic rearrangement of linear polysiloxanes.....	624
16.4. Monomers for modified siloxane rubbers.....	626
16.4.1. Manufacture of hexaorganocyclotrisiloxanes.....	628
16.4.2. Manufacture of organosilicon urethanes.....	629
Synthesis of O-silylurethanes.....	629
Synthesis of N-silylurethanes.....	630
Synthesis of urethanes from glycoxysilanes.....	631
Synthesis of carbofunctional organosilicon diols.....	632
Synthesis of products of condensation of organosilicon isocyanates with hydroxyl-containing compounds.....	634
Synthesis of monomers for organosilicon polyurethanes prepared by hydrosilylation reaction.....	635
Synthesis of monomers for organosilicon polyurethanes prepared from organosilicon bis(chloroformates).....	636
16.5. Monomers for polysilicohydrocarbons – permselective polymers.....	637
Chapter 17. Other organoelement monomers.....	642
17.1. Monomers for sulfur-containing polymers	642
17.1.1. Manufacture of sodium sulfide and polysulfides.....	642
17.1.2. Manufacture of 1,2-dichloroethane	643
17.1.3. Manufacture of <i>p</i> -dichlorobenzene.....	643
17.2. Phosphazenes (phosponitriles).....	646
17.3. Boron-containing monomers.....	649
17.4. Nitrogen-containing monomers	653
17.4.1. Manufacture of monomers with azole cycles	654
Synthesis of 2,5-bis(<i>p</i> -aminophenyl)-1,3,4-oxadiazole.....	655
Synthesis of 4,4'-bis(<i>p</i> -aminophenyl)-2,2'-dithiazole.....	656

Synthesis of 5,5'-di(<i>m</i> -aminophenyl)-2,2'-bis(1,3,4-oxadiazolyl)	656
Synthesis of 5,5-di(<i>p</i> -aminophenyl)-2,2'-bis(1,3,4-oxadiazolyl)..	657
17.4.2. Manufacture of di- and tetracarboxylic acids.....	657
17.4.3. Manufacture of benzimidazoles.....	659
17.4.4. Manufacture of benzoxazoles.....	659
17.4.5. Manufacture of bis(maleimides).....	660
17.5. Metal-containing monomers and the related polymers	661
17.5.1. Manufacture of monomers containing covalently bound metals....	663
Synthesis of unsaturated nontransition-metal	
organometallic monomers.....	664
Synthesis of unsaturated nontransition-metal	
organometallic monomers.....	664
17.5.2. Manufacture of ionic metal-containing monomers.....	665
17.5.3. Manufacture of metal-containing monomers containing	
coordinatively bound metals.....	666
17.5.4 Manufacture of π -type metal-containing monomers	666
Subject index	670

**Платэ Николай Альфредович
Сливинский Евгений Викторович**

**ОСНОВЫ ХИМИИ
И ТЕХНОЛОГИИ
МОНОМЕРОВ**

Утверждено к печати
Ученым советом
Института нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева
Российской академии наук

Редактор М.Л. Франк
Художник А.С. Скороход
Технический редактор В.В. Лебедева
Корректоры А.Б. Васильев, Р.В. Молоканова,
Т.И. Шеповалова

Подписано к печати 05.11.2002
Тираж 1000 экз.
Издательство “Наука”
МАИК “Наука/Интерпериодика”